ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE

AU CONCOURS D'AGRÉGATION

Le 15 Février 1894

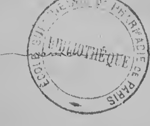
(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

ÉTATS ALLOTROPIQUES
DES CORPS SIMPLES

PAR

Léon OUVRARD

DOCTEUR ÈS SCIENCES, PHARMACIEN SUPÉRIEUR
CHEF DE TRAVAUX CHIMIQUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE



PARIS
GEORGES CARRÉ, LIBRAIRE-ÉDITEUR
3, RUE RACINE, 3

1894

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE

AU CONCOURS D'AGRÉGATION

Le 15 Février 1894

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

ÉTATS ALLOTROPIQUES
DES CORPS SIMPLES

PAR

Léon OUVRARD
DOCTEUR ÈS SCIENCES, PHARMACIEN SUPÉRIEUR
CHEF DE TRAVAUX CHIMIQUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE



PARIS
GEORGES CARRÉ, LIBRAIRE-ÉDITEUR
3, RUE RACINE, 3

1894

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

CONCOURS D'AGRÉGATION

Juges du Concours

MM. RICHE, Président.
JUNGFLEISCH.
BOUCHARDAT.
MOISSAN.
VILLIERS-MORIAMÉ.
JACQUEMIN.
MASSOL.

Juges suppléants

MM. LE ROUX.
LEIDIÉ.
GAUTIER.
BÉHAL.

Secrétaire

M. MADOULÉ.

Candidats

MM. ASTRE.
BERTHELOT.
CAUSSE.
IMBERT.
MESLANS.
MOUREU.
OUVRARD.
[illegible]ER.

ÉTATS ALLOTROPIQUES
DES CORPS SIMPLES

INTRODUCTION

La plupart des corps que nous connaissons sont des composés que l'analyse chimique peut réduire en éléments plus simples, jusqu'à ce qu'elle atteigne la limite de ses effets dans les éléments chimiques qu'aucune action connue ne peut décomposer.

On appelle donc *corps simple* ou *élément* tout corps dans lequel on n'a pu, par aucun moyen connu, mettre en évidence la présence d'un ou plusieurs autres corps.

Les corps simples sont différenciés par l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques, et parmi ces propriétés l'une des plus importantes est de s'unir entre eux pour donner des combinaisons définies, de caractères toujours identiques : c'est la stabilité des propriétés chimiques qui caractérise chaque corps et permet de déterminer sa nature.

Il faut cependant remarquer qu'un certain nombre de corps présentent des propriétés physiques ou chimiques variables, même quand on les observe dans les mêmes conditions; mais on sait aussi que l'on a toujours affaire à un même corps, parce que l'on peut toujours revenir de l'une de ces formes à une autre, ou tout au moins passer de chacune d'elles à un composé identique pour les deux.

Ces diverses manières d'être d'un même corps avaient été appelées par Berzélius *états isomériques*, qu'il rangeait en deux groupes, suivant que ces états s'appliquaient à des corps composés ou à des corps simples.

Dans les corps composés, l'isomérie était due, selon lui, à l'ordre particulier de juxtaposition des atomes; dans les corps simples, il l'attribuait à ce que, sous des influences peu connues, ces derniers peuvent affecter des formes différentes qui persistent jusqu'à un certain point dans leurs combinaisons.

Berzélius appelait *allotropie* cette isomérie des corps simples, pour la distinguer de celle des corps composés.

Dans les composés ne contenant que deux éléments dont un atome de l'un est combiné avec un atome de l'autre, l'isomérie ne peut provenir, suivant Berzélius, d'un ordre différent de juxtaposition des atomes, elle doit avoir pour cause l'allotropie de l'un des deux éléments ou des deux à la fois.

Enfin, il y a des corps qui possèdent un poids atomique plus grand et qui renferment un plus grand nombre ab-

solu d'atomes élémentaires dans un état isomérique que dans un autre, quoique le nombre relatif des atomes soit le même dans les deux cas: c'est ce que Berzélius appelle *polymérie*.

Les corps simples ou composés sont formés de un ou plusieurs éléments. Ce qui différencie les corps, ce peut donc être la nature des éléments qui les composent, leur proportion relative, ou enfin leur arrangement.

L'isomérie est l'étude des variations de l'arrangement des éléments dans les corps, les deux autres conditions ne subissant aucune modification.

Nous appellerons donc, avec M. Berthelot [1], corps isomères ceux qui, formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, présentent des propriétés différentes. Cette définition s'applique aussi aux corps simples.

Les différences que nous reconnaissons aux différentes variétés d'un même corps, ou du moins, de corps différents, dans lequels l'analyse signale les mêmes éléments, et en mêmes proportions, peuvent être dues à des propriétés purement physiques, telles que l'odeur, l'élasticité, la densité, la fusibilité, la forme cristalline, la solubilité, etc. ; ou à des propriétés chimiques.

Nous aurons donc deux sortes d'isomérie, l'isomérie physique et l'isomérie chimique.

L'isomérie physique résulte de la variation des propriétés

[1] Berthelot, *Leçons professées devant la Société chimique*, 1864-1865.

physiques, sans modification profonde dans les propriétés physiques.

D'ailleurs, les deux isoméries confinent, car il est impossible de modifier, même très peu, les propriétés physiques, sans modifier aussi les propriétés chimiques, ces dernières dépendant jusqu'à un certain point de l'état d'agrégation des corps; mais les différences d'isomérie physique ne persistent pas dans les combinaisons.

En général, la transformation d'un corps dans un isomère donne lieu à un phénomène calorifique, c'est-à-dire à un dégagement ou à une absorption de chaleur.

Voici comment M. Berthelot l'explique : « Pour opérer la transformation d'un corps dans un isomère, il faut exécuter une certaine suite de travaux: chacun de ces travaux répond à un dégagement ou à une absorption de chaleur. Pour que la quantité de chaleur définitivement produite par le fait de cette suite de travaux se trouvât nulle, il faudrait que la somme des travaux positifs fût exactement égale à la somme des travaux de signe contraire : compensation précise qui ne saurait exister que dans des cas exceptionnels. »

L'isomérie chimérique est caractérisée par la variation des propriétés des corps isomères jusque dans leurs combinaisons, ou par des différences profondes entre les réactions qu'ils présentent.

Il suffit d'ailleurs qu'après avoir engagé chacun des deux isomères dans une combinaison, on puisse le régénérer

dans son état primitif, quand même ce fait ne pourrait se produire que pour une seule combinaison.

Quand on ne peut obtenir ce genre de contrôle, on peut admettre que les corps sont isomères chimiques, toutes les fois que leurs réactions présentent des différences suffisamment profondes.

Partant de ces données, M. Berthelot classe les différentes isoméries chimiques en cinq groupes :

1° Compositions équivalentes : c'est l'isomérie accidentelle, que rien ne peut faire prévoir et dont nous citerons quelques exemples dans les corps simples ;

2° Polymérie : condensation de plusieurs molécules en une seule ;

3° Métamérie : arrangement différent du générateur dans des corps formés par addition ou substitution ;

4° Kénomérie : par élimination d'éléments différents ou identiques aux dépens de composés distincts ;

5° Isomérie proprement dite : par arrangement différent dans l'intérieur de la molécule.

En nous bornant au cas des corps simples, nous pouvons retrouver des exemples de ces divers cas d'isomérie.

Ainsi, l'isomérie physique existe entre le fer aimanté et le fer doux, entre le soufre prismatique et le soufre octaédrique, entre le carbone cubique et le carbone hexagonal, etc.

Quant aux divers cas d'isomérie chimique, nous allons les retrouver facilement :

Compositions équivalentes. — On peut ranger par hypothèse dans cette catégorie les corps simples qui ont le même équivalent, tels que :

Co, Ni, égaux à 29 ;

Ba, Va, Ta, égaux à 68,5; etc.

Polymérie des corps simples. — On peut concevoir parfaitement l'existence d'un corps simple sous plusieurs états de condensation différents.

C'est ainsi que nous avons l'oxygène et l'ozone.

Le soufre, qui change d'état moléculaire vers 170°, doit se polymériser vers cette température et ne reprendre la condensation normale que vers 1 000°, ainsi que l'établit sa densité de vapeur.

Cette hypothèse cadre avec la formation de soufre insoluble dans la décomposition des composés thioniques, qui renferment plusieurs atomes de soufre accumulés dans la même molécule.

On peut en dire autant des divers états de condensation du carbone, sur lesquels nous reviendrons plus tard.

M. Berthelot a même étendu le champ des hypothèses, en examinant les rapports qui existent entre les équivalents d'un certain nombre de corps simples.

On sait par exemple que :

$$O = 8, \quad S = 16, \quad Se = 40, \quad Te = 64, \text{ etc.}$$

On peut les comparer à des polymères comme l'amylène, le diamylène, etc.

Les analogies porteraient à penser que l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure pourraient n'être qu'un même élément diversement condensé.

Mais cette hypothèse manque de démonstration, puisqu'on n'a dédoublé ni le soufre, ni le sélénium, ni le tellure, et que, de plus, il manque la relation des chaleurs spécifiques, vu que les polymères, d'après ce que nous savons sur eux en chimie organique, ont même chaleur spécifique à la même température, tandis que, pour les corps qui nous occupent, elles sont sensiblement inverses des équivalents.

Cette question de la polymérie se retrouve avec un caractère encore plus hypothétique dans la question de l'unité de la matière.

Après les progrès qu'ont faits les déterminations des poids atomiques, nous ne pouvons plus nous arrêter à l'hypothèse de Prout, qu'ils sont les multiples du poids atomique de l'hydrogène, hypothèse d'ailleurs contredite, ainsi que nous venons de le voir, par la loi des chaleurs spécifiques.

Mais la possibilité de transmuter les uns dans les autres les corps simples n'entraîne pas forcément l'hypothèse d'une matière unique, telle que les corps simples en représentent les divers états de condensation et possèdent des équivalents multiples de l'unité.

Voici, en effet, ce que dit à ce sujet M. Berthelot :

« En supposant la matière une, on conçoit qu'elle soit

susceptible d'états d'équilibre stables, en dehors desquels elle ne peut se manifester et qui sont les corps simples.

« Or, il est possible que les états d'équilibre de la matière fondamentale ne soient composés par addition ni d'éléments plus simples, ni d'éléments identiques diversement condensés, et qu'ils ne représentent pas des multiples d'une unité pondérale élémentaire.

« Dans cette hypothèse, un corps simple pourrait être détruit, mais non décomposé, et il se transformerait en un ou plusieurs autres corps simples, identiques à nos éléments actuels, mais tout en n'offrant aucune relation simple avec l'équivalent du corps primitif. Et même, en opérant dans des conditions diverses, on pourrait voir apparaître tantôt un système de corps simples, tantôt un autre, et les corps résultant de la métamorphose d'un élément actuel ne devraient pas être envisagés comme plus simples que celui qui les aurait engendrés. Les divers corps simples ne seraient que des manières d'être d'une même matière, caractérisée par les mouvements qui l'animent. »

Métamérie. — Comme exemples, d'ailleurs hypothétiques de métamérie, on peut remarquer les relations suivantes :

$C + H = 7 = Li$, $C + O = 14 = Si$, $C + Az = 20 = Ca$, etc.

Ces rapprochements, faciles à multiplier, présentent un caractère d'indétermination telle qu'il n'y a pas lieu d'insister.

Kénomérie. — Dans un grand nombre de circonstances, il semble que des éléments retirés d'un composé participent encore, dans une certaine mesure, aux propriétés du composé dont ils faisaient partie.

Ainsi le soufre mou ou insoluble, retiré des polysulfures, hyposulfites, chlorure de soufre, etc., jouit de propriétés particulières dans chaque cas.

Pour passer d'une de ces variétés à l'autre, il faut dépenser une certaine énergie, qui caractérise chaque variété.

Isomérie proprement dite. — Certains éléments peuvent, à volonté, être changés en l'état de liberté, en plusieurs états isomériques présentant une certaine permanence dans les combinaisons.

D'après M. Berthelot, cette permanence des états de l'élément libre dans ses combinaisons peut offrir deux caractères différents :

1° Tantôt le corps simple, envisagé sous ses deux états isomériques, conserve la même fonction chimique dans deux séries parallèlles de combinaisons, comme le phosphore ;

2° Tantôt les états différents du corps simple représentent des fonctions différentes ; le soufre et l'oxygène en offrent des exemples.

Nous allons, dans les pages qui vont suivre, examiner

successivement, dans l'ordre des famillles, les corps dont les divers états allotropiques ont été le mieux étudiés. Nous en laisserons de côté quelques-uns, tels que l'hydrogène, le chlore, le brome et l'iode, et d'autres encore pour lesquels certains auteurs ont voulu établir des modifications allotropiques, en s'appuyant sur des expériences insuffisantes ou sur des observations controuvées.

OZONE

L'oxygène se présente sous deux états allotropiques distincts : l'oxygène et l'ozone.

Dans les lignes qui vont suivre, nous allons développer ce qui se rapporte à l'ozone et nous ferons voir les différences de propriétés qui le distinguent de l'oxygène.

Peu après la découverte de l'oxygène, Van Marum, en faisant passer des étincelles électriques au travers d'un tube scellé plein d'oxygène, remarqua que ce gaz avait acquis l'odeur spéciale qui se répand autour des machines électriques en activité, et qu'il pouvait se combiner au mercure par simple contact.

Cette expérience était tombée dans l'oubli, lorsque, en 1840, Schönbein[1] trouva que l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau oxyde le mercure à froid et décompose l'iodure de potassium. Il lui donna le nom d'ozone à cause de son odeur, et il admit que cet ozone devait être un peroxyde d'hydrogène analogue à l'eau oxygénée.

Quelques chimistes attribuèrent l'odeur spéciale de l'ozone à quelque composé oxygéné de l'azote, tel que l'acide azoteux, jusqu'à ce que Marignac et de la Rive eussent montré que l'on obtient un gaz odorant et ayant toutes les propriétés de l'ozone avec de l'oxygène pur.

[1] *Comptes rendus*, t. XXX, p. 13.

Mais ce n'est que quelques années après, que les travaux de Frémy et Becquerel, complétés par ceux d'Andrews, ont établi que l'ozone est un mode particulier de condensation de l'oxygène pur.

Frémy et Becquerel[1] faisaient agir l'étincelle, pendant un temps prolongé, sur de l'oxygène enfermé en tube scellé, en présence d'argent ou d'iodure de potassium, auxquels on reconnaissait la propriété d'absorber l'ozone produit. En ouvrant le tube sur la cuve à eau après quelques jours, alors que l'étincelle ne passait plus, ils constatèrent que le vide existait dans les tubes : tout l'oxygène avait été transformé en ozone et absorbé.

De son côté, Andrews, en chauffant de l'ozone dans des tubes munis d'un manomètre, constata que le volume de l'oxygène devenait ce qu'il était primitivement, après destruction de l'ozone par la chaleur.

Il résulte de ces deux séries d'expériences qu'une quantité donnée d'oxygène pur peut se transformer intégralement en ozone et qu'inversement cet ozone peut redonner l'oxygène pur dont on est parti.

Enfin, les travaux de M. Soret[2] ont fixé d'une façon définitive le mode de condensation de l'oxygène dans l'ozone.

Cette détermination présentait une certaine difficulté, parce qu'on n'a jamais que des mélanges d'ozone avec un grand excès d'oxygène.

Voici sur quelles observations est basé le procédé de M. Soret :

Si l'on soumet à l'action de l'étincelle ou, mieux, de l'effluve un volume donné d'oxygène, il subit une diminution

[1] *Annales de Chim. et de Phys.* (3), XXXV.
[2] SORET, *Annales de Chim. et de Phys.* (4), VII et XIII.

de volume, et, si on vient à chauffer cet oxygène ozonisé, il reprend son volume primitif.

Mais, si l'on traite l'oxygène ozonisé par l'essence de térébenthine, il subit une diminution de volume double de l'augmentation qu'il éprouverait par la chaleur, car le mélange ne contient plus d'ozone ; le volume de l'ozone est donc les 2/3 du volume de l'oxygène qui a servi à l'engendrer.

La densité de l'ozone devra donc être 3/2 de celle de l'oxygène, ou 1,658. M. Soret a pu vérifier ce nombre en étudiant les vitesses de passage de mélange en proportions connues d'oxygène et d'ozone, d'oxygène et de chlore, d'oxygène et d'acide carbonique à travers un orifice en minces parois.

On sait que Graham a montré que, dans ces conditions, les vitesses de passage sont en raison inverse des racines carrées des densités ; inversement, cette loi étant admise, on peut mesurer la densité d'un gaz, connaissant la vitesse de passage. M. Soret a trouvé des nombres s'accordant avec la densité indiquée.

Les propriétés physiques de l'ozone ne sont connues qu'imparfaitement, attendu qu'on n'a jamais encore obtenu de mélanges d'oxygène et d'ozone contenant plus de 21 0/0 d'ozone, dont la tension était 108 millimètres dans le mélange.

De pareils mélanges étant soumis à une forte pression dans l'appareil Cailletet, le tube capillaire prend une teinte bleue d'autant plus intense que le volume du gaz est plus réduit.

En comprimant à 75 atmosphères, à la température de

— 23°, MM. Hautefeuille et Chappuis[1] ont eu un épais brouillard blanc au moment de la détente, tandis qu'avec l'oxygène seul il faudrait comprimer à 300 atmosphères pour obtenir le même résultat. Ils en ont conclu que l'ozone doit être beaucoup plus facilement liquéfiable que l'oxygène, sans d'ailleurs pouvoir déterminer son point de liquéfaction.

Pour diminuer le retard qu'apporte l'oxygène à la liquéfaction, ils ont eu l'idée d'ajouter au mélange de l'acide carbonique. Par compression, ils obtiennent un liquide bleu d'azur beaucoup plus coloré que le gaz qui le surmonte, si on le comprime après une détente ayant abaissé la température au-dessous du point critique.

L'ozone semble insoluble ou, du moins, très peu soluble dans l'eau : il présente, au spectroscope, des bandes d'absorption caractéristiques ; il est décomposé lentement, par la chaleur seule, à 100° ; à 250°, la décomposition est complète ; au rouge vif, il se reforme de l'ozone, ainsi que l'ont montré MM. Troost et Hautefeuille, au moyen du tube chaud et froid qui permet de soustraire l'ozone produit au refroidissement progressif, pendant lequel il retournait à l'état d'oxygène.

L'ozone est un corps formé avec absorption de $14^{cal},8$, ainsi que l'a montré M. Berthelot[2] en mesurant la quantité de chaleur qu'il dégage en oxydant l'acide arsénieux. Il est, par suite, facilement décomposable. C'est ainsi qu'il se décompose par compression brusque avec un éclair jaunâtre et détonation.

Il est décomposé à froid par les métaux de la famille du

[1] Hautefeuille et Chappuis, *Comptes rendus*, XCI, 522.

[2] Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), X, 162.

platine, tels que le ruthénium, le rhodium, le platine, l'iridium, et par l'argent ; il est également décomposé par l'oxyde de cuivre, les bioxydes de plomb et de manganèse, par les alcalis en solution concentrée, et enfin par l'eau oxygénée. Il se dissout dans l'essence de térébenthine, sans se décomposer tout d'abord, puis finit par se décomposer en dégageant de l'oxygène.

Voyons maintenant quelques-unes des propriétés chimiques de l'ozone, qui le différencieat de l'oxygène.

C'est un oxydant beaucoup plus énergique que l'oxygène. A froid, il oxyde l'iode en donnant de l'acide iodeux ou de l'acide iodique, suivant qu'il est sec ou humide.

Il oxyde à froid le fer, le zinc, le mercure, l'argent ; il fait passer au maximum d'oxydation l'acide sulfureux et l'acide arsénieux.

L'acide chlorhydrique est décomposé en mettant en liberté du chlore ; l'acide sulfhydrique est transformé en acide sulfurique. Avec l'ammoniaque, la réaction est immédiate, on a un nuage de fumées blanches et formation d'azotate et d'azotite d'ammoniaque. Le phosphure d'hydrogène est aussi oxydé instantanément avec formation d'acide phosphorique. Les protoxydes de potassium, de thallium, de plomb, etc., sont transformés en peroxydes, les sulfures en sulfates, ainsi que les hyposulfites, les sels ferreux en sels ferriques, et les sels de nickel et de cobalt précipitent du peroxyde. Les sels manganeux donnent du peroxyde ou de l'acide permanganique.

L'iodure de potassium est décomposé en iode et en potasse ; la liqueur neutre devient alcaline ; avec un excès d'ozone, l'iode est transformé en acide iodique.

L'action de l'ozone sur les matières organiques est aussi

très énergique : il décolore le tournesol, l'indigo, le campêche, etc. Il oxyde l'alcool, l'éthylène, le formène ; donne, avec la benzine, l'ozobenzine de MM. Houzeau et Renard ; avec l'éther on a du peroxyde d'éthyle $(C^2H^5)^4O^3$. Il détruit le liège et le caoutchouc et transforme le tannin en acide oxalique.

Préparation de l'ozone. — L'ozone peut être obtenu soit par l'action sur l'oxygène de l'étincelle, de l'effluve électrique ou d'une température élevée, soit dans toutes les préparations qui donnent de l'oxygène à la température ordinaire.

Pour faire agir l'effluve, qui donne un meilleur rendement que l'étincelle, on a imaginé un certain nombre d'appareils ou tubes ozoniseurs ; tous ces appareils, dus à Schönbein, Thénard, M. Houzeau, M. Berthelot, etc., et dans le détail desquels nous n'entrerons pas, consistent essentiellement en tubes dans lesquels circule l'oxygène à ozoniser et entourés d'armatures constituées par un fil métallique, ou un tube en charbon des cornues, ou par une solution de chlorure d'antimoine, ou plus simplement par de l'eau acidulée.

La quantité d'ozone produite dépend de la température et de la pression ; elle est d'autant plus considérable que la pression d'oxygène est plus grande et la température plus basse.

A — 23°, MM. Hautefeuille et Chappuis [1] ont obtenu jusqu'à 21 0/0 d'ozone. A la température de 0°, la proportion n'est plus que de 15 0/0, et à 20° elle est de 10 0/0.

Ils ont trouvé que le rapport du volume de l'ozone au

[1] Hautefeuille et Chappuis, *Comptes rendus*, XCI, 115.

volume total est à peu près indépendant de la pression, ce qui établit une analogie entre la transformation de l'oxygène en ozone, et la dissociation des composés gazeux, tels que les acides iodhydrique et sélénhydrique.

Le chlore s'oppose à la formation de l'ozone ; l'azote et l'hydrogène semblent, au contraire, favoriser sa formation.

Nous avons dit que l'ozone se formait dans toutes les préparations de l'oxygène à la température ordinaire, telles que l'électrolyse de l'eau, l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum, l'oxydation du phosphore ou de certaines essences, telles que les essences de térébenthine, d'amandes amères, de pétrole. On pourrait presque dire que l'ozone se forme toutes les fois qu'il se fait de l'oxygène, mais que, dans les préparations qui exigent l'emploi de la chaleur, on ne peut constater sa présence parce qu'il se trouve détruit par l'élévation de température.

Il se forme encore, ainsi que nous l'avons vu, par l'action d'une température de 1 300° sur l'oxygène et par l'effluve des composés oxygénés, tels que l'acide carbonique.

On reconnaît l'ozone à son odeur, s'il est en quantité notable, et à son action sur divers réactifs, parmi lesquels l'iodure de potassium indiqué par Schönbein. Avec un papier amidonné imprégné d'iodure de potassium on obtient une coloration bleue due à la mise en liberté de l'iode.

Mais, comme ce papier est susceptible de bleuir sous toutes les influences qui peuvent mettre en liberté l'iode. telles que le chlore, le brome, les composés nitreux, l'eau oxygénée, etc., M. Houzeau[1] a proposé l'emploi d'un papier

[1] Houzeau, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), LXVII.

de tournesol rouge dont la moitié seulement a été imprégnée d'une solution d'iodure de potassium.

La formation de potasse, consécutive de l'action de l'ozone, colore la partie imprégnée en bleu, tandis que le reste conserve sa couleur rouge, ce qui exclut la présence de gaz alcalin.

Cloez ayant objecté que les vapeurs nitreuses peuvent donner dans ces conditions de l'azotite de potasse, à réaction alcaline, M. Houzeau a conseillé de laver le gaz, sur lequel on doit opérer, avec une solution de potasse ou de soude.

M. Houzeau dose l'ozone en faisant réagir un volume déterminé de gaz sur une solution d'iodure de potassium, et dose ensuite la potasse formée. Mais, pour éviter la formation d'iodate de potasse qui fausserait le dosage, on opère en présence d'acide sulfurique étendu et titré, employé en quantité connue.

M. Soret emploie une solution titrée d'acide arsénieux, que l'on dose ensuite par l'hypochlorite de chaux ou par le permanganate de potasse. L'acide azoteux et l'eau oxygénée agissent sur le permanganate comme l'acide arsénieux et tendent, par suite, à diminuer la proportion d'ozone trouvée.

L'ozone existe-t-il dans l'atmosphère? C'est une question qui a été longtemps débattue, sans qu'on soit encore arrivé à des notions certaines. Schönbein a admis la présence de l'ozone, après avoir constaté la coloration bleue du papier à l'iodure d'amidon. Cloez [1] n'a pas accepté cette preuve, en faisant remarquer que les huiles essentielles fournies par certaines plantes bleuissent le papier amidonné, et que

[1] Cloez, *Comptes rendus*, XLIII, 38.

la coloration a encore lieu au soleil sous l'influence de l'air humide, en vase clos.

D'un autre côté, Bineau[1] a fait observer que rien ne prouvait qu'il ne s'était pas fait d'ozone dans les conditions où s'était placé Cloez et qu'il est difficile d'admettre l'existence de vapeurs nitreuses dans l'atmosphère, ainsi que le proposait ce savant, car on sait qu'il y a toujours de l'ammoniaque.

La production de l'ozone dans l'atmosphère n'a rien qui doive nous surprendre, mais il est peu probable qu'un oxydant aussi énergique puisse subsister en présence des poussières de l'air.

M. Houzeau a montré que ses papiers réactifs indiquent souvent la présence de l'ozone, alors qu'on ne peut trouver au même moment traces de vapeurs nitreuses, ou d'eau oxygénée, et qu'en même temps que le papier amidonné bleuit, le papier de tournesol est décoloré.

Andrews, en faisant passer de l'air qui colorait les papiers ozonométriques sur du bioxyde de manganèse, ou dans des tubes chauffés à 260°, a constaté que cet air ne colorait plus les papiers, ce qui devait être dû à la destruction de l'ozone, le chlore ou les vapeurs nitreuses ne subissant aucune modification dans ces conditions.

On dose l'ozone atmosphérique, soit par un procédé colorimétrique, avec le papier de M. Houzeau, ou bien en faisant passer l'air dans une solution d'arsénite et d'iodure de potassium. L'ozone est absorbé immédiatement et on n'a pas à craindre l'influence des nitrites.

M. Houzeau a ainsi trouvé que l'air de la campagne renferme au maximum 1/450000 en poids ou 1/700 000 en

[1] Bineau, *Comptes rendus*, XLIII, 162.

volume d'ozone. D'ailleurs, cette proportion est très variable, suivant l'époque de l'année et une foule d'autres circonstances mal connues.

ANTOZONE

Nous ne nous arrêterons point sur l'antozone, dont l'existence n'est plus admise depuis longtemps.

Schönbein, ayant cru remarquer des différences dans les propriétés de l'ozone préparé par le bioxyde de baryum avec celui obtenu dans la préparation électrique, admit l'existence de trois états allotropiques de l'oxygène : l'ozone, oxygène négatif ; l'antozone, oxygène positif ; et l'oxygène ordinaire, neutre.

L'oxygène serait à l'état d'ozone dans les ozonides : peroxydes de manganèse, de plomb, etc. ; et d'antozone dans les antozonides : bioxyde de baryum, eau oxygénée. En agitant de l'ozone avec les antozonides, on n'obtient que de l'oxygène ordinaire, dû à la combinaison de l'ozone avec l'antozone.

Cependant, quand on décompose l'eau oxygénée par la mousse de platine, on ne recueille que de l'oxygène ordinaire, auquel on n'a pas fourni d'ozone.

SOUFRE

Le soufre se présente à nous sous plusieurs états allotropiques qui diffèrent surtout par leurs propriétés physiques.

La variété de soufre, stable à la température ordinaire et à laquelle les autres se ramènent facilement, est la forme qu'affecte le soufre natif en octaèdres orthorhombiques, solubles dans le sulfure de carbone ; si l'on vient à fondre ce soufre, puis à le soumettre à un refroidissement lent, il cristallise en donnant, non pas des octaèdres, mais des prismes clinorhombiques.

Il y a donc déjà ici une première dissemblance, un dimorphisme du soufre. Les densités des deux variétés cristallisées sont aussi différentes : la densité du soufre octaédrique est 2,02 ; celle du soufre prismatique, 1,97.

Mais la forme prismatique n'est pas stable à la température ordinaire : on ne tarde pas à voir les prismes transparents devenir opaques ; les aiguilles clinorhombiques sont transformées en chapelets d'octaèdres orthorhombiques.

Cette transformation est plus ou moins lente à s'accomplir, elle peut durer plusieurs années ; mais on peut l'accélérer au point de la rendre complète en quelques minutes, en mouillant les prismes avec du sulfure de carbone.

La transformation est alors assez rapide pour que l'on puisse mesurer au calorimètre la quantité de chaleur déga-

gée, qui est de $7^{cal},2$ pour le passage de 32 grammes de soufre de la forme prismatique à la forme octaédrique.

On peut également effectuer la transformation inverse de l'octaèdre au prisme ; en maintenant pendant quelque temps les octaèdres à la température de 111°, on voit les cristaux perdre leur transparence et se transformer en prismes conservant la forme de l'octaèdre primitif. La densité a diminué et est devenue 1,97.

M. Gernez [1] a montré qu'il était facile d'obtenir des prismes et des octaèdres dans le soufre en surfusion, en amorçant la cristallisation avec un cristal prismatique ou octaédrique.

Il se servait, dans ses expériences, d'un tube en U, rempli de soufre que l'on amène à la fusion en le chauffant aux environs de 120° ; si on laisse refroidir lentement, le soufre peut être facilement ramené à la température de 90°, sans donner traces de cristallisation : il est en surfusion.

Pour obtenir la solidification, M. Gernez ajoute soit un cristal prismatique, soit un cristal octaédrique. L'addition d'un cristal prismatique détermine la formation rapide de cristaux prismatiques ; quand, au contraire, on fait cesser la surfusion en ajoutant un cristal octaédrique, on voit se former lentement des cristaux octaédriques qui finissent par envahir toute la masse.

On peut même, ainsi que l'a réalisé M. Gernez, déterminer à la fois, dans le même tube, la formation de cristaux prismatiques et de cristaux octaédriques. Il suffit, pour cela, de mettre en contact, avec la surface du soufre fondu à chaque extrémité du tube, d'un côté un cristal prismatique, de l'autre un octaèdre. On voit alors la cristallisation pris-

[1] Gernez, *Comptes rendus*, LXXIX, 219.

matique marcher avec une vitesse de 100 à 250 fois plus considérable que la cristallisation octaédrique, qu'elle ne tarde pas à rejoindre. Puis, au bout d'un certain temps, à la température ordinaire, la partie composée de cristaux prismatiques devient opaque, elle s'est transformée en octaèdres.

M. Gernez a constaté, en outre, la formation de cristaux nacrés, qui diffèrent par leur système cristallin des deux premiers, et qui se forment par une friction modérée ou par refroidissement d'un point quelconque de la surface intérieure du tube où le soufre est en surfusion. La vitesse de solidification de cette nouvelle forme cristalline est intermédiaire, à la température de 90°, entre les vitesses du soufre octaédrique et du soufre prismatique.

Ces cristallisations du soufre sous des formes incompatibles peuvent s'effectuer non seulement par fusion, mais encore par solidification au sein d'un dissolvant, pourvu que l'on opère à des températures convenables. C'est ainsi qu'une solution de soufre dans la benzine, saturée à l'ébullition, laisse déposer entre 80 et 75° des prismes, puis quelques octaèdres, dont le nombre augmente; à mesure que la température diminue, les prismes ne tardent pas à devenir opaques, tandis que les octaèdres gardent leur transparence. Au-dessous de 20°, il ne dépose plus que des octaèdres.

Il en est de même quand on opère, ainsi que l'a fait Debray [1], avec une solution de soufre dans le sulfure de carbone, saturée au-dessus de 100° en tube scellé.

M. Gernez a répété sur les solutions sursaturées de soufre, dans différents liquides, les expériences qui lui avaient

[1] Debray, *Comptes rendus*, XCVI, 576.

permis d'obtenir des prismes et des octaèdres avec le soufre en surfusion.

En amorçant la cristallisation avec un prisme, il se développe sur ce noyau des cristaux prismatiques que l'on peut conserver indéfiniment dans le liquide, à la condition de les mettre à l'abri du dépôt accidentel d'octaèdres en scellant le tube ; en opérant avec un octaèdre, on obtiendrait exclusivement des octaèdres.

Enfin, M. Gernez a encore constaté la formation, comme dans le cas du soufre en surfusion, de prismes blancs, clinorhombiques, mais que l'on peut produire soit par un frottement léger, soit par un refroidissement rapide d'une solution sursaturée. Ces cristaux mis à part se conservent indéfiniment, tandis que, laissés en contact avec des octaèdres ou avec une solution susceptible de donner des octaèdres, ils se transforment en ces derniers.

Les cristaux de M. Gernez ont été obtenus par M. Muthmann, en même temps qu'une quatrième forme cristalline du soufre, appartenant comme les précédentes au système clinorhombique, en abandonnant à l'air une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque.

Enfin, M. Engel [1] a obtenu du soufre en prismes du système hexagonal, par évaporation de la solution chloroformique du soufre précipité des hyposulfites par un excès d'acide. La densité de ce soufre est 2,135, il fond au-dessous de 100° et ne tarde pas à se transformer en soufre amorphe insoluble.

Nous venons de passer en revue les variétés cristallines de soufre et nous devons remarquer qu'elles sont solubles dans le sulfure de carbone.

[1] Engel, *Comptes rendus*, CXII, 866.

On connaît encore le soufre sous divers états amorphes, solubles ou insolubles dans le sulfure de carbone, et qui semblent se rattacher à des états allotropiques distincts.

L'étude des phénomènes qui se produisent quand on porte du soufre à des températures de plus en plus élevées a depuis longtemps attiré l'attention des chimistes. On sait que si l'on fond du soufre, puis que l'on élève graduellement la température vers 120°, toute la masse est fondue et transformée en un liquide ayant l'apparence et la fluidité de l'huile. Si on continue à chauffer, on constate que jusqu'à 150° le liquide se fonce en couleur, passe du jaune au rouge brun et s'épaissit de plus en plus; vers 200°, il est devenu assez visqueux pour que le vase dans lequel il se trouve puisse être retourné sans que la masse s'écoule; à partir de 250°, il devient brun et de plus en plus fluide, il semble subir une deuxième fusion, de telle sorte qu'à 300° il est aussi liquide qu'à 120°; enfin, il bout à 440°.

Si on le laisse refroidir, il passe par tous les états que nous venons de décrire, pour redonner, par cristallisation, d'abord du soufre prismatique, qui se transformera ensuite en soufre octaédrique.

Mais, si l'on vient à refroidir brusquement du soufre qui se trouve porté à une température supérieure à celle de sa deuxième fusion, on obtient un résultat tout à fait différent : le produit est mou, élastique, d'une couleur ambrée, s'étirant entre les doigts presque comme du caoutchouc. C'est ce qu'on appelle le soufre mou ou le soufre trempé ; cette variété abandonnée à elle-même ne tarde pas à perdre toute élasticité, à devenir dure et cassante, en reprenant la couleur jaune clair du soufre ordinaire.

La transformation du soufre mou en soufre ordinaire peut être hâtée au point d'être achevée en quelques instants,

comme l'a montré Regnault [1], si on porte le soufre mou à la température de 95° ; la rapidité du phénomène permet alors de constater que la transformation du soufre mou en soufre ordinaire dégage une quantité de chaleur capable d'élever la température de la masse de 10 à 15°.

Le soufre mou, outre ses caractères extérieurs, se différencie du soufre cristallisé par sa solubilité dans le sulfure de carbone.

Nous avons dit que le soufre prismatique ou octaédrique se dissolvait intégralement dans le sulfure de carbone. Il n'en est pas de même du soufre mou, qui laisse toujours un résidu plus ou moins considérable.

L'étude de la solubilité du soufre mou et de la formation du soufre insoluble a été entreprise par Ch. Sainte-Claire Deville [2], puis par M. Berthelot [3] et M. Moitessier.

M. Berthelot, dans un travail très étendu, a signalé les résultats suivants : quand le soufre n'a été porté qu'à une température inférieure à 170°, il ne contient que des traces de soufre insoluble.

Au delà, il en contient une proportion qui s'élève avec la température, de 25 0/0 à 170° à 30 0/0 à 230°.

M. Moitessier a répété les mêmes expériences, en opérant la trempe, non plus dans l'eau, mais dans l'éther saturé de soufre, et en opérant dans une atmosphère d'acide carbonique pour éviter l'influence de l'air; il a étendu les déterminations de M. Berthelot jusqu'à la température d'ébullition du soufre, et a trouvé aussi que c'était vers 170° que le soufre insoluble apparaissait nettement.

La proportion de soufre insoluble qui existe dans le

[1] Regnault, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), I, 205.
[2] C. S.-C. Deville, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XLVII, 94.
[3] Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XLIX, 476.

soufre mou diminue avec le temps ; elle peut descendre de 85 0/0 à 39 0/0 pour un même échantillon.

Il n'y a pas, d'ailleurs, que le soufre mou qui contienne du soufre insoluble ; la fleur de soufre en contient de 11 à 24 0/0. Elle est composée de vésicules dont l'enveloppe est insoluble, tandis que l'intérieur se dissout dans le sulfure de carbone.

Les parties internes du soufre en canon contiennent jusqu'à 7 0/0 de soufre insoluble, tandis qu'on n'en trouve que 2,5 0/0 à l'extérieur.

On peut encore obtenir du soufre insoluble en mettant à nu le soufre de ses combinaisons oxygénées, chlorurées, bromurées, etc.

M. Berthelot rapporte toutes les variétés de soufre insoluble à trois principales, à savoir : le soufre insoluble des hyposulfites, celui de la fleur de soufre et celui du soufre mou.

Ces variétés se distinguent les unes des autres par la facilité plus ou moins grande avec laquelle elles se transforment en soufre soluble et cristallisable, tant sous l'influence d'une température de 100° qu'au contact des alcalis, de l'hydrogène sulfuré ou de l'alcool.

Examinons les caractères de ces variétés ainsi qu'ils ont été tracés par M. Berthelot.

1° Le soufre isolé du chlorure de soufre par l'action de l'eau, et purifié par le sulfure de carbone, est une masse jaune, pulvérulente, amorphe, douée d'une certaine cohésion, insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, etc. Le contact avec une solution de sulfure de sodium ou d'ammoniaque le rend soluble. Ces propriétés s'appliquent au soufre précipité des hyposulfites par un acide.

En versant une solution d'hyposulfite de soude dans un excès d'acide chlorhydrique, M. Engel[1] a obtenu un précipité de soufre soluble dans l'eau. Ce soufre ne tarde pas, d'ailleurs, à se transformer en soufre insoluble dans l'eau et semblable au soufre mou ordinaire;

2° Le soufre insoluble de la fleur de soufre devient soluble au contact de l'alcool, de l'hydrogène sulfuré ou des solutions alcalines;

3° Le soufre mou devient soluble par ébullition avec l'alcool, ou par contact avec des solutions d'hydrogène sulfuré, de potasse, de sulfure de sodium, etc.

L'acide sulfureux, l'acide nitrique et le chlorure de soufre agissent en sens inverse et tendent à maintenir l'insolubilité dans le sulfure de carbone.

Voyons maintenant comment on peut passer du soufre insoluble au soufre soluble, ou inversement.

Toutes les variétés de soufre insoluble sont transformées entièrement en soufre octaédrique, si on les reprécipite après les avoir dissoutes dans un alcali ou un sulfure alcalin, ou si on les maintient en contact avec ces mêmes solutions pendant un temps suffisamment prolongé.

Par l'action de la chaleur, toutes les variétés de soufre insoluble soumises à l'action d'une température de 111° se transforment en soufre soluble, au bout d'un temps plus ou moins long. La transformation a lieu aussi, si on les soumet à des fusions et à des sublimations réitérées.

Le soufre octaédrique ne peut se changer en soufre amorphe sans passer par une combinaison, ou sans éprouver l'action de la chaleur au-delà de 170°.

M. Berthelot a recherché si l'état du soufre était en rela-

[1] Engel, *Comptes rendus*, CXII, 866.

tion constante avec la combinaison d'où on l'a extrait, et il a trouvé que l'état du soufre dégagé d'une combinaison est, en général, indépendant de l'agent employé pour le mettre à nu, pourvu que cet agent n'agisse pas à son tour sur le soufre mis en liberté, et pourvu qu'on puisse isoler ce soufre avant qu'il n'ait pu revenir spontanément à un état stable.

C'est ainsi que, lorsque le soufre se manifeste sous l'état amorphe, comme celui que M. Engel a retiré des hyposulfites, il est nécessaire de l'isoler aussi rapidement que possible en évitant tout dégagement de chaleur. On comprend que l'on ne puisse éviter complètement toutes ces influences contraires ; aussi doit-il se former toujours une certaine proportion de soufre cristallisé régénéré. Cette proportion presque nulle dans le cas de composés tels que le chlorure de soufre, a une certaine importance dans la décomposition des hyposulfites.

En s'appuyant sur ce qui précède, M. Berthelot a constaté que, dans toutes les combinaisons où le soufre joue le rôle électronégatif, il est à l'état de soufre octaédrique ; quand, au contraire, il joue le rôle de corps électropositif, on l'isole à l'état de soufre insoluble.

C'est ainsi qu'on obtiendra du soufre octaédrique en décomposant par la pile une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, le soufre se portant au pôle positif ; ou dans la décomposition des polysulfures par un acide.

On obtient, au contraire, du soufre insoluble dans l'électrolyse de l'acide sulfureux, ou dans la décomposition du chlorure de soufre par l'eau, de l'hyposulfite de soude ou des thionates par les acides.

Le soufre obtenu dans les actions oxydantes, telles que la combustion incomplète de l'hydrogène sulfuré et des

sulfures, donne aussi naissance à du soufre insoluble. Le soufre semble prendre de suite l'état qu'il possédera dans la combinaison oxygénée qu'il tend à former.

En résumé, tous ces faits convergent vers la même conclusion, les états du soufre libre sont liés au rôle qu'il joue dans les combinaisons : si le soufre remplit le rôle d'élément électronégatif ou comburant, analogue au chlore, à l'oxygène, il se manifeste sous forme de soufre octaédrique, soluble dans le sulfure de carbone. Au contraire, s'il joue le rôle d'élément électropositif ou combustible, analogue à l'hydrogène et aux métaux, il se manifeste sous forme de soufre insoluble.

Les températures de solidification des diverses variétés de soufre ont donné lieu à un grand nombre d'observations variant de 104 à 124°.

M. Gernez a repris ces expériences et a fait voir que la détermination de la température à laquelle s'effectue le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide, ou le passage inverse présente, malgré son apparente simplicité, des incertitudes même lorsque le changement d'état se produit brusquement, et qu'il vaut mieux substituer à la détermination du point de fusion celle, supposée identique [1], du point de solidification ; mais il arrive souvent dans ce cas que les mesures se trouvent faussées par les phénomènes de surfusion. M. Gernez s'est alors servi, pour déterminer rigoureusement le point de solidification, de ce fait que, si dans un corps en surfusion on vient à la faire cesser, le thermomètre remonte aussitôt et indique une température qui peut être légèrement inférieure à la température de

[1] GERNEZ, *Journal de Physique*, V, p. 212.

solidification, mais ne lui est jamais supérieure. Par une série de tâtonnements, on peut, par suite, arriver à enserrer le point de solidification entre des températures qui ne diffèrent que d'une fraction de degré assez faible.

En appliquant ce procédé à la détermination exacte du point de solidification, M. Gernez a obtenu les résultats suivants.

Le soufre insoluble, quelle que soit la façon dont il a été obtenu et quelle que soit la température à laquelle on l'ait fondu, se solidifie à une température invariable, 114°,3.

Le soufre octaédrique présente un point de solidification variable suivant la température à laquelle on l'a fondu. Quand cette température est la plus basse possible, il se solidifie à 117°,4 ; si on l'a porté à des températures plus élevées, le point de solidification s'abaisse jusqu'à 112°,2 pour le soufre maintenu à 170° ; c'est le point le plus bas. Ensuite la température de solidification se relève et est de 114°,4 pour du soufre qui a été maintenu entre 200 et 440°.

La température de solidification du soufre prismatique dépend de son état antérieur. S'il provient du soufre insoluble, il se comporte comme lui ; s'il provient, au contraire, de soufre octaédrique, il se comporte comme l'aurait fait cette variété de soufre suivant les températures auxquelles elle a été portée précédemment. En d'autres termes, la variété prismatique n'implique pas par elle-même une température de solidification déterminée ; mais, à travers cet état nouveau du soufre, transperce l'état ancien, amorphe ou octaédrique, et qui règle la température de solidification ; ce n'est que par une série de fusions à des températures voisines du point de solidification que la température de ce dernier point tend à se fixer à 117°,4.

Quant aux variétés de soufre desquelles on extrait à la

fois du soufre insoluble et du soufre soluble, telles que le soufre mou, le soufre en fleurs, le soufre en canons, elles conduisent à des résultats intermédiaires entre ceux que donnent le soufre insoluble et le soufre octaédrique, ce qui explique la diversité des nombres trouvés par les différents expérimentateurs.

En résumé, nous voyons que le soufre présente deux variétés principales, le soufre soluble et le soufre insoluble.

Le soufre soluble est celui que la nature nous présente en octaèdres orthorhombiques, fusibles à 117°,4.

Mais cette variété de soufre se transforme en soufre insoluble quand on la chauffe au-dessus de 170°, et nous pouvons admettre, avec M. Berthelot, que la transformation est alors totale. Le refroidissement lent permet au soufre de reprendre l'état soluble, en repassant par tous les états intermédiaires; le refroidissement brusque n'aurait pour effet que d'empêcher cette rétrogradation, en maintenant une partie du soufre à son état de modification insoluble; ce ne serait pas la trempe qui serait la cause de cet effet, elle ne servirait qu'à assurer la permanence de l'état spécial que prend le soufre au-dessus de 170°.

Ce n'est que par suite de l'imperfection de la méthode, qu'une partie seulement du soufre garde l'état insoluble; dès lors plus la trempe sera rapide, plus la proportion de soufre insoluble sera considérable, ce que l'expérience confirme. Si l'on coule dans l'eau le soufre sans précautions spéciales, il ne contient guère que 30 0/0 de soufre insoluble; si on le verse en mince filet dans l'eau à 0°, on en obtient 50 0/0, et enfin, en opérant dans l'éther qui, par sa vaporisation, assure un refroidissement et, par suite, une trempe énergiques, on obtient jusqu'à 71 0/0 de soufre insoluble.

Le soufre insoluble se transforme partiellement en soufre

soluble à la température ordinaire et nous avons vu que l'on pouvait empêcher cette rétrogradation par l'action à froid de l'acide nitrique fumant ou de l'acide sulfureux. Ainsi le soufre octaédrique se transforme en soufre insoluble au contact de l'acide nitrique avant de se dissoudre, tandis que le soufre insoluble, au contraire, se transforme en soufre octaédrique au contact des alcalis qui le dissolvent

L'acide sulfureux peut même produire la transformation moléculaire du soufre à des températures supérieures à son point de fusion, ce qui explique la présence du soufre insoluble dans le soufre provenant de la décomposition de l'acide sulfureux en solution, à 200° en tube scellé. Sans l'acide sulfureux, le soufre insoluble repasserait entièrement pendant le refroidissement à l'état de soufre soluble.

Rappelons encore que la lumière peut ramener le soufre soluble à l'état insoluble, à condition qu'il soit fondu ou dissous. Si, en effet, on fait agir les rayons du spectre depuis la raie G jusqu'à l'ultra-violet sur une solution de soufre dans le sulfure de carbone, ou sur une masse de soufre fondue et soumise à un refroidissement lent, on constate la formation, à l'endroit où pénètre le rayon lumineux dans la solution, d'une tache jaunâtre qui s'étend rapidement sur tout le trajet du faisceau, et sur le soufre fondu on constate après refroidissement la formation d'une couche mince de soufre insoluble dans le sulfure de carbone. On n'obtient rien de semblable avec le soufre solide, qui peut subir pendant un temps quelconque l'action de la lumière solaire sans manifester l'indice d'aucune modification.

Nous savons que le soufre bout à 440° et que sa densité de vapeur, prise vers 500°, a été trouvée égale à 6,6 par Dumas.

Ce nombre pour S = 32 correspond à 2/3 de volume. Si on prend cette densité à une température plus élevée, elle diminue et devient 2,23 à la température de 860°, ainsi que l'ont constaté MM. Sainte-Claire Deville et Troost [1] et sa densité est encore la même à 1 040°. Dans cet intervalle de température, l'espace occupé par S = 32 correspond à 2 volumes.

Il semble donc qu'au-dessus de 860° la vapeur de soufre ait acquis une densité normale, qui satisfait aux lois des volumes pour les combinaisons du soufre, et que la densité de vapeur, que l'on trouve au-dessous de 800°, se rapporte à un mode de condensation particulier de la vapeur du soufre.

Pour élucider cette question, M. Troost [2] a déterminé la densité de vapeur du soufre sous des pressions réduites, ce qui revient à abaisser le point d'ébullition; il a trouvé que la densité était indépendante de la pression.

On peut, par suite, admettre que la densité anormale du soufre s'explique par une polymérisation de la molécule, comme pour l'ozone.

Cette forme polymérisée serait le soufre insoluble, celui qui se forme au-dessus de 170°.

Donc, en résumé, entre 170° et 800° le soufre prendrait un état de condensation semblable à celui de l'ozone, caractérisé par ses propriétés et sa densité de vapeur, tandis qu'au-dessus et au-dessous de ces températures on aurait le soufre normal.

[1] H. S.-C. Deville et Troost, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), LVIII, 286.
[2] Troost, *Comptes rendus*, LXXXVI, 1394.

SÉLÉNIUM

Le sélénium, si voisin du soufre par l'ensemble de ses propriétés, présente, comme ce dernier, plusieurs états allotropiques.

Berzélius [1] avait constaté, le premier, que le sélénium fondu et refroidi sans précautions spéciales prend l'aspect d'une masse noire, brillante, à cassure vitreuse, et sans aucun éclat métallique, tandis que, si on soumet le sélénium fondu à un refroidissement très lent, on voit la surface devenir granulée : l'éclat métallique; la cassure rappelle celle de la fonte.

Regnault [2] a étudié avec soin ce phénomène, en plongeant un thermomètre dans la masse du sélénium fondu et soumis à un refroidissement lent, dans une étuve à 100° ; il a pu constater que le thermomètre, après être descendu vers 112°, remontait jusqu'à 120° pour redescendre ensuite. La quantité de chaleur dégagée par la transformation de sélénium vitreux en sélénium métallique suffit pour élever la température de ce corps d'au moins 200°.

Nous nous trouvons donc en présence de deux variétés allotropiques de sélénium, le sélénium vitreux et le sélénium métallique.

Le sélénium vitreux a pour densité 4,26, et sa chaleur

[1] Berzélius, *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), IX, 239.
[2] Regnault, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XLVI, 281.

spécifique est 0,1036; il est peu soluble dans le sulfure de carbone, qui l'abandonne sous forme de cristaux clinorhombiques, lesquels, chauffés à 150°, se transforment en cristaux noirs probablement octaédriques.

Il se transforme aisément en sélénium métallique, quand on le chauffe vers 97°.

M. Verneuil a fait cristalliser le sélénium en le chauffant en tube scellé avec une quantité insuffisante de solution de potasse caustique. Il a eu ainsi des prismes clinorhombiques, analogues à ceux du soufre.

Le sélénium métallique est insoluble dans le sulfure de carbone; sa densité est 4,8 et sa chaleur spécifique 0,07616; il fond à 217° d'après Hittorf; il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

On peut encore obtenir d'autres variétés de sélénium, mais qu'il est facile de rattacher aux précédentes.

Si on décompose l'acide sélénieux par l'électrolyse ou par un courant d'acide sulfureux, on obtient une variété de sélénium rouge, peu soluble dans le sulfure de carbone, qu'un contact prolongé avec ce liquide transforme en aiguilles cristallines gris d'acier. A 96°, il se transforme en sélénium métallique.

La décomposition par l'air de l'hydrogène sélénié ou des séléniures alcalins donne aussi un dépôt de sélénium rouge, mais un peu soluble dans le sulfure de carbone et de densité 4,8. D'ailleurs, ce sélénium appartient à la variété métallique, car il ne se modifie pas quand on le chauffe vers 97°.

Au-dessus de 100°, il n'y a plus que du sélénium métallique.

M. Fabre[1] a déterminé les chaleurs de transformation

[1] Fabre, *Ann. de Chim. et de Phys.* (6), X, 472.

des diverses variétés de sélénium en sélénium métallique.

Le sélénium vitreux dégage $2^{cal},79$; le sélénium précipité de l'acide sélénhydrique par l'aeide sélénieux dégage la même quantité de chaleur, tandis que le séléniu précipité des séléniures alcalins ne donne lieu à aucun phénomène thermique.

Ces résultats ont été eontrôlés en comparant les quantités de chaleur dégagées dans l'attaque des différentes variétés de sélénium par le brome.

Il en résulte que nous n'avons que deux variétés distinetes de sélénium :

Le sélénium vitreux, qui comprend le sélénium préeipité de l'acide sélénieux : e'est le sélénium électropositif ;

Puis le sélénium métallique, auquel se rattache le sélénium des séléniures et de l'acide sélénhydrique : c'est le sélénium éleetronégatif.

Il y a done encore à ee point de vue une grande analogie entre le sélénium et le soufre, analogie confirmée par la variation de la densité de vapeur du sélénium, en opérant à des températures supérieures au point d'ébullition, ainsi qu'il résulte des déterminations de M. Troost[1].

[1] Troost, *Comptes rendus*, XCIV, 1508.

AZOTE

L'azote, quoique faisant partie d'un grand nombre de composés, entre cependant difficilement en combinaison directe. Il semble donc posséder des énergies différentes, suivant qu'il est libre ou combiné, ce qui tendrait à faire supposer que l'azote libre est une polymérisation de l'azote combiné.

MM. Thomson et Threefall[1] ont énoncé que l'azote éprouve une contraction quand on l'électrolyse sous une faible pression (20 millimètres environ), qui peut aller jusqu'à 8 ou 10 0/0 du volume primitif. Cette contraction disparaîtrait sous l'influence d'une température de 100°.

M. Mascart[2], dans l'étude des indices de réfraction d'un certain nombre de gaz et de vapeurs, a appelé l'attention sur ce que la réfraction des éléments est, en général, diminuée par le fait de la combinaison, tandis qu'elle est augmentée pour les composés de l'azote.

Cependant, dans l'étude de l'action de l'électricité atmosphérique sur l'azote en présence d'hydrogène ou de corps organiques, M. Berthelot[3] a montré qu'il n'existe pas de modification électrique stable de l'azote, analogue à l'ozone pour l'oxygène.

[1] Thomson et Threefall, *R. S. Proc.*, XL, 329.
[2] Mascart, *Comptes rendus*, LXXXVI, 308.
[3] Berthelot, *Comptes rendus*, LXXXIII, 677.

PHOSPHORE

Le phosphore peut être considéré comme le type des corps simples présentant des états allotropiques très différents par l'ensemble des propriétés physiques et chimiques. On a admis l'existence des quatre variétés allotropiques de phosphore : le phosphore ordinaire, le phosphore rouge, puis le phosphore blanc et le phosphore noir.

Mais les deux derniers sont douteux ; nous en parlerons seulement à la fin, après avoir étudié avec détails les deux premiers.

PHOSPHORE ORDINAIRE

Le phosphore ordinaire, que l'on appelle aussi phosphore blanc, est incolore et transparent quand il est pur ; le plus souvent il a une légère teinte jaune due à l'action de la lumière qui forme un peu de phosphore rouge.

Conservé sous l'eau aérée, il ne tarde pas à perdre son aspect brillant, il devient blanchâtre et terne, puis finalement opaque, même à l'abri de la lumière.

Il est flexible et rayé par l'ongle à la température ordinaire.

La densité du phosphore solide est de 1,83 à ; l'état fondu,

elle serait 1,88, selon Schrœtter, 1,76 selon Gladstone et Dal.

La chaleur spécifique entre 10° et 30° est 0,1887, et 0,2045 à 44°.

Il cristallise très facilement, soit par sublimation dans le vide, soit par dissolution dans le sulfure de carbone, ou par fusion, en donnant des dodécaèdres ou des octaèdres très transparents, très réfringents, mais qu'il faut conserver à l'abri de la lumière.

Il est soluble dans le sulfure de carbone, le chlorure de soufre, le trichlorure de phosphore, la benzine, le pétrole, l'éther, les huiles fixes et essentielles ; il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Il fond à 44°,2 et éprouve très facilement le phénomène de la surfusion. D'après Schrœtter [1], du phosphore très pur a pu rester en surfusion pendant trente-six jours, la température baissant quelquefois jusqu'à 5°.

Le phosphore ordinaire bout vers 280° et est entraîné par l'eau dès la température de 100°.

La densité de vapeur du phosphore correspond à 1 volume pour Ph = 31.

Le phosphore ordinaire se combine à l'oxygène dès la température ordinaire, pourvu que la pression de ce gaz soit inférieure à la pression atmosphérique. Il donne un mélange des acides phosphoreux, hypophosphoreux, phosphorique et hypophosphorique. Le dégagement de chaleur qui en résulte peut être assez considérable pour déterminer l'inflammation du phosphore.

Les fumées qui se produisent ordinairement paraissent dues à la condensation de la vapeur d'eau par les composés oxygénés qui prennent naissance. Nous avons vu que dans

[1] Schroetter, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XXIV, 413.

cette oxydation il se produisait de l'ozone ; il se forme aussi de l'azotite d'ammoniaque. Chauffé à l'air, il prend feu vers 60°. Notons en outre que le phosphore ordinaire répand une odeur alliacée et émet des lueurs dans l'obscurité.

PHOSPHORE ROUGE

Le phosphore rouge, que l'on appelle aussi phosphore amorphe, a été découvert en 1845, par Schrœtter [1]. C'est à ce savant qu'est due la détermination des principales propriétés de ce corps et des liens qui l'unissent au phosphore ordinaire. Il a démontré qu'il n'en était qu'une modification allotropique.

On avait remarqué, d'ailleurs, depuis longtemps, que le phosphore ordinaire se colorait en rouge à la lumière, et Berzélius avait attribué cette coloration à une variété allotropique qui lui semblait devoir exister à la suite des recherches qu'il avait exécutées sur les sulfures de ce métalloïde.

Mais Schrœtter a fait voir d'une façon irréfutable ce qui n'avait été que pressenti par Berzélius, et il a montré que le phosphore rouge peut être obtenu très facilement à l'état de pureté.

Pour montrer que le phosphore rouge n'est qu'une transformation du phosphore ordinaire, sans addition d'aucun corps étranger, il a produit ce phosphore rouge en soumettant à l'action de la lumière du phosphore ordinaire, sec et

[1] Schroetter, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXVIII.

pur, enfermé dans un vase scellé et débarrassé d'oxygène par un courant d'acide carbonique sec.

Mais, dans cette expérience, la transformation n'est pas totale et elle n'est pas réversible.

Il en a alors combiné une autre, dans laquelle la transformation était produite par l'action de la chaleur. Il plaçait dans un tube de verre, sur lequel étaient soufflées quelques boules en relation avec la cuve à mercure par un tube barométrique, une certaine quantité de phosphore pur, après avoir expulsé l'air de l'appareil par un courant d'acide carbonique, d'hydrogène ou d'azote secs.

En chauffant le phosphore placé dans la première boule à une température voisine de 250°, température à laquelle le phosphore commence à se transformer, et en le maintenant longtemps à cette température, il n'y eut ni absorption ni dégagement de gaz; alors on força la température jusque vers 280°, température d'ébullition du phosphore ordinaire, qui distilla dans la deuxième boule, sous l'aspect d'un liquide jaunâtre, réfringent, le phosphore transformé restant dans la première boule. La partie distillée soumise de nouveau à l'action de la chaleur se transforme partiellement, puis distille à son tour dans la troisième boule. On continue ainsi, de façon à accumuler dans la dernière boule le phosphore non transformé, chacune des autres boules contenant la partie de phosphore rouge qui s'est formée par l'action de la chaleur et qui n'a pu passer à la distillation avec le reste.

Ayant ainsi montré que le phosphore ordinaire donne du phosphore rouge par la seule action de la chaleur et sans l'intervention d'aucun réactif, Schrœtter a ensuite exécuté, dans les mêmes conditions, la transformation inverse. Pour cela, il a chauffé la première boule, dans laquelle il n'y

avait plus que du phosphore rouge, à une température suffisante pour amener la volatilisation de ce phosphore, vers 580°, et sa transformation en phosphore ordinaire qui distille vers les boules suivantes, sur lesquelles on continue la même opération, de sorte qu'en définitive tout le phosphore se trouve ramené à l'état de phosphore ordinaire dans la dernière boule, après avoir passé par l'état de phosphore rouge sans que, après refroidissement, il n'y eût élévation, ni dépression de la colonne de mercure dans le tube barométrique. Ainsi le phosphore avait pu passer, dans une atmosphère de gaz inerte, de l'état ordinaire à l'état de phosphore rouge, puis revenir à son état initial sans modification.

On peut encore opérer la transformation par l'action de l'électricité, en faisant agir l'étincelle à travers un tube de Geissler contenant de la vapeur de phosphore très raréfiée, ou en soumettant de la vapeur de phosphore à l'influence de l'effluve. On constate alors la formation sur la partie interne ou externe du tube d'un dépôt de phosphore rouge, insoluble dans le sulfure de carbone.

Mais le moyen, qui fournit encore le meilleur résultat, est l'action de la chaleur. La transformation est déjà sensible à 200°, elle s'accentue à mesure que la température s'élève à 260° ; en huit heures, on n'a guère que 15 0/0 de phosphore rouge, et il faut plusieurs jours pour qu'elle atteigne son maximum.

La transformation par la chaleur seule peut être hâtée considérablement par l'addition au phosphore ordinaire d'une faible quantité d'iode. C'est ainsi que Brodie a constaté que l'iode transforme, en quelques instants, plus de 400 fois son poids de phosphore, maintenu à la température de 200° dans un courant d'acide carbonique. D'après Hittorf,

la même transformation se produirait en présence du sélénium. La raison d'être de ce fait n'a pas encore été complètement élucidée.

Les considérations que nous avons déjà développées au début, et qui nous portent à admettre que les différents états allotropiques ne sont que le résultat de condensations successives des molécules d'un corps simple, se retrouvent ici : le phosphore rouge présente des propriétés variables suivant la façon dont il a été obtenu.

L'action de la lumière solaire à la température ordinaire produit du phosphore rouge qui, par sa combustion, dégage une quantité de chaleur assez voisine de celle du phosphore ordinaire.

En chauffant le phosphore ordinaire à 265°, pendant un temps suffisamment long, on obtient un phosphore rouge dur et compact, à cassure vitreuse ayant l'éclat du réalgar, dont la densité est 2,148. Il dégage en brûlant $0^{cal}84$ par gramme de moins que le phosphore ordinaire. C'est le phosphore rouge industriel, que l'on est obligé de pulvériser pour l'employer.

Le phosphore rouge obtenu à 860° a pour densité 2,19 ; sa chaleur de combustion est moindre de 0,03 de celle du produit précédent.

Préparé à 500°, sa densité est devenue 2,293, et la chaleur de combustion a encore diminué.

Enfin, à 580°, on peut obtenir ou du phosphore rouge cristallisé, dont la densité est 2,34, ou du phosphore amorphe fondu. La chaleur de combustion du phosphore rouge cristallisé est moindre que celle des variétés qui précèdent, et est inférieure de $0^{cal}6$ par gramme à celle du phosphore ordinaire.

Nous voyons, par suite, que la densité du phosphore rouge

croît d'une façon continue, suivant la température à laquelle il a été obtenu, depuis 1,96 jusqu'à 2,34. De même, les chaleurs de combustion vont en décroissant du phosphore ordinaire au phosphore rouge cristallisé.

Le phosphore rouge cristallisé a été obtenu, d'abord par Hittorf[1], qui le préparait en chauffant du phosphore ordinaire avec du plomb, à la température du rouge sombre, en tube scellé et à l'abri de l'air : il se forme du phosphore rouge qui se dissout dans le plomb et cristallise par refroidissement.

Le plomb, rendu peu fusible par le phosphore, ne fondait généralement pas, surtout s'il avait déjà servi à une expérience antérieure, et laissait voir à sa surface le phosphore en belles feuilles cristallines, très minces, rouges par transparence, d'un vif éclat métallique et inaltérable à l'air, que l'on pouvait isoler par un traitement d'abord à l'acide nitrique étendu, puis à l'acide chlorhydrique concentré et bouillant pour dissoudre l'oxyde de plomb formé.

Les cristaux obtenus de cette façon retenaient toujours une petite quantité de plomb, que l'hydrogène sulfuré décelait après une attaque à l'acide nitrique bouillant.

MM. Troost et Hautefeuille[2] ont obtenu le phosphore rouge cristallisé à la température d'ébullition, ou 580°. On peut avoir tantôt des cristaux isolés se développant à la surface du phosphore fondu, tantôt un feutrage de prismes dirigés perpendiculairement à l'axe du tube dans lequel ils se sont formés.

Nous avons vu que la chaleur de combustion du phosphore rouge cristallisé était inférieure à celle du phosphore

[1] Hittorf, *Pogg. Ann.*, CXXVI, 553.
[2] Troost et Hautefeuille, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), II, 156.

ordinaire. Le phosphore, en subissant cette transformation, a perdu une partie de sa force vive; on a trouvé, en effet, que le phosphore dégage 19cal,2 par équivalent, en passant de l'état de phosphore ordinaire à celui de phosphore rouge cristallisé. On peut rendre sensible ce dégagement de chaleur dans la transformation, en chauffant à l'abri de l'air, dans un tube où plonge un thermomètre, une certaine quantité de phosphore ordinaire dans un bain à 295°. On constate que, la température du bain ne changeant pas, celle du thermomètre qui plonge dans le phosphore monte rapidement à 370°.

Dans la formation du phosphore rouge, il y a donc condensation, en quelque sorte combinaison de plusieurs atomes de phosphore, avec dégagement de chaleur. Ceci explique donc l'énergie moins grande que dépensera le phosphore rouge pour entrre en combinaison.

Maintenant que nous avons indiqué de quelle façon on avait été amené à préparer le phosphore rouge dans les laboratoires, indiquons sommairement comment on l'obtient dans l'industrie.

On place une certaine quantité de phosphore ordinaire recouvert d'eau dans une marmite en fonte, munie d'un couvercle percé de deux ouvertures, l'une pour laisser passer la tige d'un thermomètre indiquant la température de la masse, l'autre servant à empêcher un excès de pression de s'établir dans la marmite. Cette marmite plonge ellemême dans un bain de limaille ou de tournure de fer qui la protège contre les coups de feu. Après un chauffage prolongé pendant deux ou trois jours aux environs de 100°, de manière à chasser toute l'humidité, on porte la température vers 250°, que l'on maintient pendant une dizaine de jours.

On suit les progrès de la transformation, en agitant la masse avec une tige de fer qui permet de constater qu'elle perd de plus en plus de sa fluidité.

Les deux ou trois derniers jours, on élève la température vers 280°. L'opération étant terminée, on laisse refroidir, et on détache le phosphore rouge qui forme une masse compacte et dure, ayant l'aspect de l'hématite, en la cassant au ciseau et au marteau; puis on le broie sous des meules, en ayant soin d'exécuter toutes ces opérations sous l'eau, pour éviter l'inflammation du phosphore ordinaire qui s'y trouve mêlé. On débarrasse la poudre de phosphore rouge du phosphore ordinaire, par une solution bouillante de soude à 15° Baumé.

Le phosphore rouge ainsi préparé est une poudre sans structure cristalline, dont la couleur varie du rouge écarlate au carmin foncé, et dont la densité est 1,96 environ.

Le phosphore rouge cristallisé a une densité de 2,34, ainsi que nous l'avons déjà vu. Il est insoluble dans le sulfure de carbone, l'éther, l'alcool, le protochlorure de phosphore.

Il semble cependant que l'essence de térébenthine, le toluène et les huiles lourdes de houille en dissolvent à chaud une petite quantité.

Il ne paraît pas fondre avant 580°, et à cette température il se transforme en phosphore ordinaire.

Sa chaleur spécifique est 0,1698 entre 15 et 98°, d'après Regnault.

Examinons maintenant quelques-unes des propriétés chimiques qui le différencient nettement du phosphore ordinaire.

Le sens général des réactions du phosphore rouge est le

même que celui du phosphore ordinaire, mais leur énergie est bien moindre.

Le phosphore rouge n'émet pas de lueurs dans l'obscurité; cependant il s'oxyde lentement à l'air, même quand il est pur, en donnant des acides phosphoreux et hypophosphoreux qui attirent l'humidité de l'air, ainsi qu'on le constate sur le phosphore rouge laissé longtemps dans des vases mal fermés.

Il s'enflamme dans l'air vers 260°, température à laquelle la proportion de phosphore ordinaire qui se forme est déjà appréciable. Avec le soufre, il n'y a aucune réaction à froid; elle commence à 110° avec une certaine énergie, mais sans dégagement de lumière.

Avec le chlore, il y a dégagement de chaleur et de lumière, même à la température ordinaire, mais la réaction est beaucoup moins vive, et surtout moins instantanée qu'avec le phosphore ordinaire; M. Personne a constaté que, dans cette expérience, il ne se fait que du perchlorure de phosphore sans trace de protochlorure, l'action étant assez lente pour que le chlore soit toujours en excès, en un point donné, par rapport au phosphore. Le brome se comporte comme le chlore. L'iode agit vers 100°.

D'après A. Gautier, l'eau, à 170°, donnerait en tube scellé avec le phosphore rouge, de l'hydrogène phosphoré et des acides phosphoreux et hypophosphoreux.

L'acide nitrique réagit énergiquement sur le phosphore rouge ; l'acide chromique ne l'attaque pas ; la potasse agit comme sur le phosphore ordinaire ; le bioxyde de plomb l'oxyde à froid avec production de flamme; les oxydes de cuivre, de manganèse, d'argent, ne réagissent pas à froid.

Examinons maintenant, avec détails, dans quelles condi-

tions s'effectue, sous l'influence de la chaleur, la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge.

Nous avons vu que Schrœtter, en montrant le premier l'identité de composition du phosphore ordinaire et du phosphore rouge, a donné des indications importantes sur leur transformation réciproque. Ainsi il a constaté que la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge débute à 226° et que le phosphore rouge commence à redonner du phosphore ordinaire à 260°.

Hittorf [1] a fait sur ce sujet, en 1865, un certain nombre d'expériences, qui l'avaient amené à obtenir le phosphore rouge cristallisé, comme nous l'avons expliqué plus haut. Il admettait trois états allotropiques différents du phosphore : le phosphore ordinaire, le phosphore rouge amorphe et le phosphore rouge cristallisé. Ce savant a cherché à mesurer la transformation de ces trois variétés de phosphore aux températures de 230, 358, 440 et 530° en se servant des températures d'ébullition de certaines substances, telles que l'acide benzoïque, le chlorure, le bromure et l'iodure de mercure, le soufre et le pentasulfure de phosphore.

Il se servait de petits tubes d'une capacité de 20 centimètres cubes, munis d'une ampoule, contenant une certaine quantité de phosphore et fermés à la lampe après y avoir fait le vide; on les maintenait, pendant un certain temps, à une température déterminée, puis on recueillait le phosphore ordinaire restant en le faisant distiller dans l'ampoule, le reste du tube étant chauffé à 200°.

De ses expériences, Hittorf conclut que chaque état allotropique produit une tension de vapeur distincte qui correspondrait, pour la température de 440°, à 7 grammes par

[1] Hittorf, *Pogg. Ann.*, CXXVI, 553.

litre de phosphore ordinaire, $4^{gr},5$ pour le phosphore amorphe et $2^{gr},6$ pour le phosphore cristallisé.

M. Lemoine [1] a repris les déterminations de Hittorf, en y ajoutant une plus grande précision et en se limitant à la température de 440° produite par l'ébullition du soufre.

Il opérait dans des ballons de 250 centimètres cubes, où l'on faisait le vide après avoir introduit le phosphore. On chauffait vers 160 ou 200°, pour amener le phosphore à l'ébullition, et on fermait à la lampe. Le ballon était ensuite chauffé à 440°, puis refroidi le plus rapidement possible, de telle sorte que la proportion des deux états allotropiques pouvait être considérée comme ne se modifiant pas sensiblement pendant la série des températures décroissantes traversées lors du refroidissement.

La proportion des deux phosphores, rouge et ordinaire, était déterminée par une séparation effectuée par le sulfure de carbone : le phosphore rouge insoluble était pesé sur filtre taré, tandis que la solution de phosphore ordinaire était évaporée, et le phosphore pesé directement ou dosé par une solution titrée de brome dans le sulfure de carbone.

Le volume du ballon était déterminé avec soin, en le pesant plein d'eau.

M. Lemoine a fait des expériences détaillées, dans lesquelles il a exécuté la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire dans le vide, dans un espace limité, sous différentes pressions et en présence d'un appareil de condensation ou en présence de cuivre. Il a ensuite exécuté la transformation inverse du phosphore ordinaire en phosphore rouge.

Il a reconnu que le phénomène de la transformation est

[1] Lemoine, *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), XXIV, 184.

un phénomène de tension de vapeur, et que les quantités de phosphore ordinaire, données à 440° par des poids variables de phosphore rouge, pour un volume donné, tendent vers une même limite. Il a constaté, en outre, que la pression d'un gaz inerte ne change pas la transformation.

Enfin, M. Lemoine a reconnu l'identité des limites obtenues en partant des deux états allotropiques du phosphore. Quand on chauffe, dans un espace limité, une quantité suffisante de phosphore, il s'établit un équilibre mobile entre les deux transformations inverses; une même limite est atteinte, quel que soit celui des deux états allotropiques pris comme point de départ. La grandeur de cette limite et la rapidité de sa production augmentent avec la température.

La tension commune, vers laquelle tend le résultat final de l'expérience suffisamment prolongée, est obtenue avec des vitesses très différentes, suivant que l'on part du phosphore ordinaire ou du phosphore rouge.

La vitesse de transformation à un instant donné, quand on part du phosphore ordinaire, dépend non seulement de la tension du phosphore ordinaire persistant, mais encore de la quantité du phosphore rouge déjà formé.

Quand on part du phosphore rouge, on trouve que le phénomène de la transformation présente une limite, la même que la précédente, et que ce phénomène se rapproche de la volatilisation des liquides, tout en en différant par deux caractères principaux : la transformation est lente et sa vitesse varie, avec la masse de phosphore rouge employé, entre des limites très étendues.

MM. Troost et Hautefeuille [1] ont appliqué à l'étude des

[1] Troost et Hautefeuille, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), II, 156.

transformations du phosphore le mode d'observation qu'ils avaient employé dans l'examen des transformations de l'acide cyanique et du cyanogène. La facilité avec laquelle se fait la transformation du phosphore liquide à 200° est comparable à la production de la cyamélide aux dépens de l'acide cyanique liquide ; comme celle-ci, elle porte sur la totalité du phosphore resté liquide. La vapeur émise vers 260° se montre aussi stable à cette température que le gaz cyanique à une température suffisamment basse.

D'un autre côté, à une température élevée la vapeur de phosphore, comme celle de l'acide cyanique, éprouve une transformation seulement partielle ; le phosphore rouge prend naissance, comme l'acide cyanurique, aux dépens d'une vapeur, et la transformation cesse lorsque la pression, après avoir diminué graduellement, atteint une nouvelle limite. La rapidité de ce changement est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

MM. Troost et Hautefeuille ont commencé par déterminer approximativement le poids de phosphore contenu à l'état de vapeur à 360° ou 440° dans un vase de capacité déterminée : pour cela, ils ont chauffé rapidement, dans des ballons de verre, des poids variables de phosphore et ont pu en déduire une première limite inférieure de la tension maxima de la vapeur de phosphore. En prolongeant l'action de la chaleur sur cette vapeur, on la transforme partiellement en phosphore rouge et on constate que sa transformation s'arrête quand il s'établit une tension minima. On obtient alors le poids du litre de vapeur de phosphore, à la pression de transformation ; on peut donc calculer cette dernière. Ils ont ainsi trouvé pour la tension de transformation $0^{atm},12$ à 360° et $1^{atm},75$ à 440°.

Les tensions maxima du phosphore sont bien supérieures

aux tensions de transformation, et leur détermination directe présente des difficultés particulières. Ainsi on peut craindre que la vapeur de phosphore ne soit à une température supérieure à celle du bain à température constante dans lequel on opère, par suite de la chaleur dégagée par la transformation. Pour éviter cette cause d'erreur, on a, dans chaque expérience, mesuré directement et simultanément la température du phosphore bouillant et la force élastique de sa vapeur.

Les opérateurs ont ainsi pu constater que, en portant rapidement du phosphore liquide à 360°, il faut, pour l'empêcher d'entrer en ébullition à cette température, exercer sur sa surface une pression de $3^{atm},2$. Si on le porte à 440°, il faut une pression de $7^{atm},5$.

Cette méthode étant d'une application difficile et dangereuse pour des températures élevées, MM. Troost et Hautefeuille en ont choisi une autre plus commode, dont ils ont vérifié l'exactitude en comparant les résultats qu'elle donne à 360° et 440° avec ceux obtenus par la méthode précédente.

Pour cela, ils ont chauffé, dans la vapeur de mercure ou de soufre, un tube vertical terminé à son extrémité inférieure par une ampoule contenant un poids de phosphore ordinaire un peu supérieur à celui qui peut se vaporiser. Le courant de vapeur de mercure ou de soufre circule de haut en bas, et, par suite, le tube arrive à la température qu'il doit atteindre, d'abord dans sa partie supérieure, et ensuite, de proche en proche, jusqu'à sa partie inférieure, de façon à éviter la distillation d'une partie du phosphore vers les régions froides du tube.

Après plusieurs heures de chauffe, le phosphore rouge, qui provient de la transformation du liquide, est tout entier

dans l'ampoule, et celui qui résulte de la transformation de la vapeur tapisse les parois du tube.

La somme des poids de l'enduit de phosphore rouge et du phosphore resté en vapeur donne le poids total de la vapeur qui s'était formée d'abord et permet de calculer la force élastique maxima correspondante.

Dans une autre série d'expériences, MM. Troost et Hautefeuille introduisaient lentement les tubes de bas en haut dans un cylindre vertical en fer, fermé par sa partie supérieure et maintenu à température constante par un bain de plomb fondu. Après un temps variable, assez long pour que le tube soit tapissé d'un enduit uniforme de phosphore rouge, résultant de la transformation de la vapeur, on le retire rapidement et on le met à refroidir dans une position telle que le phosphore provenant de la condensation se dépose le plus loin possible de l'ampoule qui contient le phosphore non vaporisé.

La somme des poids de cet enduit et du phosphore condensé pendant le refroidissement permet de calculer la tension maxima correspondante.

Voici les principaux résultats auxquels les opérateurs sont arrivés :

La tension maxima est indépendante de l'excès de phosphore employé, tant qu'on opère au-dessous de 520°. Audessus de cette température, la transformation est trop rapide pour que la tension maxima ait le temps de s'établir, et à 550°, la transformation du phosphore liquide en phosphore rouge étant plus rapide que sa vaporisation, on ne peut obtenir une pression supérieure à la tension de transformation ; il en résulte que la vapeur émise par le liquide ne change plus d'état et qu'il ne se produit aucune

condensation de phosphore rouge sur le tube à la température à laquelle on opère.

Les tensions de transformation s'obtiennent au-dessous de 540° en quelques minutes, que l'on parte de l'une ou de l'autre variété de phosphore. Les résultats sont d'autant plus exacts que l'on emploie des quantités de phosphore plus voisines des nombres théoriques et que l'on évite l'enduit de phosphore rouge.

Les expériences ont été portées jusqu'à 580°, limite qui n'a pu être dépassée, la pression supportée par le verre étant alors de 56 atmosphères.

Les nombres obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Températures	Tensions maxima	Tensions de transformation	Températures	Tensions maxima	Tensions de transformation
360°	3^{atm},2	0^{atm},12	510°	»	10^{atm},8
440	7 5	1 75	511	26^{atm},2	»
487	»	6 8	531	»	16
494	18 0	»	550	»	31
503	21 9	»	577	»	56

Il résulte de l'examen de ce tableau que la tension maxima pour une température donnée est supérieure à la tension de transformation pour une température notablement plus élevée ; par suite, si l'on fait arriver dans une enceinte inégalement chauffée, de la vapeur de phosphore ayant la tension maxima de la température la plus basse, il devra se faire une transformation et, par suite, un dépôt de phosphore rouge dans la partie la plus chaude de l'enceinte.

MM. Troost et Hautefeuille ont vérifié expérimentalement cette déduction, en se servant du dispositif suivant :

Ils employaient un tube scellé, vide d'air, contenant du phosphore rouge en son milieu et chauffé à 500° environ,

tandis que les extrémités étaient maintenues à des températures de 350 et 324° par les vapeurs de mercure et de bromure de mercure. Le tube étant placé horizontalement, la vapeur de phosphore se répandait et venait se condenser à l'extrémité la plus froide, dès que sa tension dépassait la tension maxima répondant à la température en cet endroit : cette tension représentait donc la pression de la vapeur dans l'enceinte.

Si l'on choisit convenablement les températures des extrémités, on obtient, d'un côté, du phosphore liquide, tandis que, de l'autre, on a une couche de phosphore rouge provenant de la transformation de la vapeur. Au bout d'une heure et demie, la portion chauffée à 350° présentait un enduit de phosphore rouge, tandis que celle à 324° n'offrait que quelques gouttes de phosphore liquide. C'est donc dans l'extrémité la plus chaude du tube que se produit la transformation de la vapeur, pourvu que l'on maintienne toujours la tension maxima correspondant à la température de l'extrémité la plus froide.

On sépare donc ainsi nettement la condensation de la vapeur, qui s'effectue dans les points les plus froids de l'enceinte, de sa transformation, qui a lieu à l'extrémité la plus chaude.

La transformation de la vapeur de phosphore s'effectue donc d'autant plus rapidement que la température est plus élevée et la transformation se fait sur la paroi chaude d'une enceinte à des températures différentes.

Nous avons vu qu'en chauffant le phosphore ordinaire on passe d'abord par une tension maxima, puis par une tension plus faible, qui est la tension de transformation.

Quand on part du phosphore rouge, voici ce que l'on observe :

Si le phosphore rouge a été produit à une température supérieure à celle à laquelle on le soumet actuellement, sa tension de vapeur croît lentement et atteint, sans la dépasser, la tension de transformation.

Si, au contraire, la température de sa production est inférieure à celle à laquelle on le porte, il se produit un phénomène analogue à celui qu'on observe avec le phosphore ordinaire : la vapeur émise acquiert une tension supérieure à la tension de transformation à la température à laquelle on opère, puis décroît pour atteindre cette tension.

Chaque variété de phosphore rouge présente donc, quand on la chauffe à une température supérieure à celle de sa production, une tension maxima, cependant toujours inférieure à celle du phosphore ordinaire.

Nous avons vu dans tout ce qui précède que, lorsqu'on chauffe du phosphore ordinaire, il se transforme en phosphore rouge, et que ce dernier se change à son tour en phosphore ordinaire. L'une des transformations accompagne et limite nécessairement l'autre.

Si, dans l'étude des vitesses de transformation, on pouvait enlever le phosphore ordinaire à mesure qu'il se produit, on séparerait les deux actions inverses et on obtiendrait la vitesse de transformation normale.

M. Lemoine a cherché à réaliser ces conditions en chauffant le phosphore rouge en présence du cuivre. Le métal absorbe la vapeur de phosphore, et dès lors la transformation devient illimitée. Il a conclu de ses expériences qu'une certaine tension de vapeur subsiste toujours en présence du cuivre, et qu'ainsi qu'on devait s'y attendre la transformation est très accélérée.

PHOSPHORE BLANC

On a voulu faire une variété allotropique d'une altération que subit le phosphore conservé sous l'eau à la lumière diffuse.

Pelouze considérait le phosphore blanc comme un hydrate de phosphore; Rose fit voir que l'eau n'était qu'interposée et que la transformation en phosphore ordinaire s'effectue sans perte de poids, par simple fusion. Il attribuait l'opacité à une structure demi-cristallisée, résultant d'un état d'agrégation particulier.

On sait, d'ailleurs, que la transformation n'a pas lieu quand on opère dans de l'eau privée d'air et à l'abri de la lumière.

Enfin, Baudrimont[1] démontra que le phosphore blanc n'était ni un hydrate, ni du phosphore cristallisé, mais bien du phosphore ordinaire irrégulièrement corrodé à la surface et comme dépoli par l'action de l'air dissous dans l'eau.

On peut aussi admettre que, sous l'influence de la lumière, le phosphore passe à l'état de phosphore rouge, mais que, quand la transformation n'est qu'à son début, l'aspect du phosphore est tel qu'il lui a fait donner le nom de phosphore blanc.

[1] Baudrimont, *J. de Ph.* (4), III, 17.

PHOSPHORE NOIR

Thénard a signalé, le premier, la transformation, en quelque sorte accidentelle, du phosphore ordinaire fondu en phosphore noir pendant le refroidissement. Il attribuait cette teinte à un état allotropique du phosphore.

Blondlot[1], après avoir partagé cette opinion, émit ensuite l'idée que le phosphore noir devait sa couleur à la dissémination dans sa masse d'un pigmentum très ténu, produit par le mercure ou quelques-uns de ses composés.

Le pigment a été attribué, par Ritter, à la présence de l'arsenic.

M. Paul Thénard[2] a admis qu'il pouvait y avoir deux sortes de phosphore noir, l'un coloré par des pigments, l'autre dû à des traces de phosphore rouge, qui se produirait dans les distillations répétées.

Dans un cas comme dans l'autre, on n'aurait plus affaire à une modification allotropique.

Nous avons assisté, pour notre part, à cette formation de phosphore noir, ou plutôt de phosphore gris, en moulant des baguettes de phosphore. Par fusion le bâton de phosphore reprenait sa transparence primitive.

[1] Blondlot, *Comptes rendus*, LX, 830, et LXX, 856.
[2] P. Thénard, *Comptes rendus*, LXXVIII, 1131.

ARSENIC

L'étude des modifications allotropiques du phosphore devait appeler l'attention sur l'arsenic. Bettendorf [1], en sublimant de l'arsenic dans un courant d'hydrogène sec, a obtenu, dans la partie la plus chauffée, de l'arsenic cristallisé sous la forme ordinaire, un peu plus loin un dépôt noir, et enfin un corps d'abord jaune, mais qui devient peu à peu gris. Cette dernière matière pulvérulente est de l'arsenic pur, se présentant au microscope en petites sphères réunies en chapelets comme la fleur de soufre. Sa densité à 14° est égale à 4,710; il est attaqué très facilement par l'acide nitrique étendu et se transforme, à 360°, en arsenic métallique, avec un vif dégagement de chaleur.

Le dépôt noir se forme lorsqu'on refroidit la vapeur d'arsenic à 220°, en la faisant passer dans un tube porté à cette température. Les parois du tube se trouvent tapissées d'un miroir d'arsenic vitreux, qui se brise en écailles par le choc. Ce serait une modification nouvelle de l'arsenic; sa densité est 4,71, et elle se transforme à 360° en arsenic cristallisé. Cet arsenic vitreux résiste plus énergiquement que l'arsenic ordinaire aux agents chimiques; l'acide nitrique étendu l'attaque plus difficilement.

[1] Bettendorf, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLIV, 110.

Ce serait cette variété allotropique qui constituerait les anneaux de l'appareil de Marsh.

M. Engel[1] a reconnu que, quel que soit le procédé employé, chlorure stanneux, cuivre, électrolyse, etc., pour réduire l'acide arsénieux, on n'obtient toujours que de l'arsenic amorphe, de densité 4,6 à 4,7, qui, chauffé à 360°, se transforme en arsenic ordinaire.

D'après M. Engel, la poudre jaune vue par Bettendorf et qu'il n'a pu isoler serait de la vapeur d'arsenic ; la poudre grise serait le résultat de la modification de l'arsenic dans un courant de gaz inerte, tandis que l'arsenic noir amorphe se forme par refroidissement lent. Mais, pour cet auteur, l'arsenic amorphe, gris ou noir, ne constitue qu'une même modification, les différences d'attaque par l'acide nitrique étant dues à l'état de division plus ou moins grand du dépôt d'arsenic.

Il résulte donc du travail de M. Engel que l'on n'aurait affaire qu'à deux modifications allotropiques de l'arsenic, l'arsenic cristallisé et l'arsenic amorphe, ce dernier se formant toutes les fois que l'on isole l'arsenic d'une de ses combinaisons, à une température inférieure à 300°.

L'arsenic amorphe commencerait à se volatiliser dans le vide vers 260°, et à 280-300° dans un gaz inerte. Mais, au bout de quelque temps, la volatilisation s'arrête, l'arsenic restant étant tout entier transformé en arsenic cristallisé, qui ne bout qu'à une température bien plus élevée.

L'arsenic amorphe correspondrait au phosphore ordinaire, et l'arsenic cristallisé au phosphore rouge.

M. Geuther a attaqué les conclusions de M. Engel et a voulu établir une quatrième modification allotropique de

[1] Engel, *Comptes rendus*, XCVI, 497 et 1314.

l'arsenic, de densité 3,70, que l'on obtiendrait en décomposant par l'eau un mélange de trois parties de trichlorure de phosphore et deux parties de chlorure d'arsenic.

M. Engel a montré que la densité de l'arsenic de M. Geuther était trop faible, par suite de la difficulté de le priver d'air et, en outre, parce qu'il s'oxyde très facilement pendant les manipulations. Il n'y a donc pas lieu d'établir une nouvelle modification allotropique de l'arsenic.

ANTIMOINE

Gore[1] a remarqué que, quand on soumet à l'électrolyse un sel d'antimoine, en prenant comme électrode négative une lame de cuivre, d'argent ou de platine, et comme électrode positive un barreau d'antimoine, les propriétés du dépôt galvanique varient avec la nature de la solution.

Ainsi, en électrolysant des solutions de chlorure, bromure ou iodure d'antimoine dissous dans les acides correspondants, avec un courant d'une intensité telle que le poids du métal, déposé par heure sur une surface de 9 centimètres carrés, dépasse 45 milligrammes, on obtient des lamelles brillantes d'un blanc d'argent qui font explosion par le choc, avec formation de vapeurs blanches, probablement dues à la volatilisation de chlorure d'antimoine interposé.

L'explosion peut encore avoir lieu quand on raye ces lamelles, ou quand on porte un point de leur surface à une température élevée, en les touchant avec un fil porté au rouge. Ce corps, que Gore appelait antimoine amorphe, peut être pulvérisé sous l'eau, à laquelle il n'abandonne pas de chlorure à la température ordinaire ; mais, dès que

[1] Gore, *Phil. Mag.*, IX, 73.

l'eau atteint 75°, le métal se réduit en poudre, et l'eau renferme de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure d'antimoine ; mais, si on le chauffe pendant longtemps sous l'eau à une température inférieure à celle de sa décomposition, il perd la faculté de se décomposer. Lorsque la décomposition s'effectue à 200° en vase fermé, il se sublime de 3 à 6 0/0 de trichlorure d'antimoine.

Avec le bromure d'antimoine, on obtient un produit de densité 5,44, moins détonant que le précédent. Avec l'iodure, la densité est 5,22, et il est plus stable que les précédents.

Si on ajoute à la solution soumise à l'électrolyse de l'oxalate ou du tartrate de potasse, le dépôt n'est plus détonant.

Gore, après avoir envisagé ces produits comme constituant une variété allotropique de l'antimoine, les considère actuellement comme des combinaisons peu stables d'antimoine, avec des proportions variables, 6 à 22 0/0, des substances qui ont servi à les obtenir.

M. Hérard [1], en sublimant de l'antimoine au rouge sombre dans un courant d'azote, a obtenu une poudre formée de petites sphères réunies en chapelet, comme l'arsenic amorphe, et renfermant 98,7 d'antimoine.

Sa densité, à 0°, est 6,22, tandis que celle de l'antimoine cristallisé est 6,73 Cette poudre fond vers 614°, tandis que l'antimoine cristallisé fond vers 440°.

La sublimation de l'antimoine dans l'hydrogène ou dans le vide ne donne que des résultats négatifs, ce qui peut faire admettre que l'azote joue un certain rôle dans la formation de l'antimoine amorphe.

[1] Hérard, *Comptes rendus*, CVII, 420.

CARBONE

Le carbone se présente sous un grand nombre de variétés dont les différences chimiques sont en général peu considérables, mais dont les propriétés physiques offrent des divergences telles que l'on pourrait douter d'avoir affaire à un même corps simple.

C'est ainsi que nous avons les charbons de bois, de cornue, de sucre, le noir animal, le noir de fumée, la houille et le lignite, les graphites naturels et artificiels, enfin le diamant.

Tous ces corps diffèrent par leurs densité, couleur, dureté, chaleur spécifique, mais cependant nous devons les ranger tous dans un même groupe et les considérer comme étant des états variés du carbone, parce qu'après avoir subi une purification assez simple, qui n'altère guère leurs propriétés, ils jouissent tous d'une même propriété caractéristique du carbone : c'est que 12 grammes de chacun de ces corps, brûlés dans l'oxygène, donnent 44 grammes d'acide carbonique.

Les variétés de carbone ont donc entre elles, malgré leurs différences apparentes, un lien étroit et nous devons les considérer, avec M. Berthelot, comme les divers états de condensation d'une forme unique de carbone, que l'on

n'avait encore que soupçonnée jusque dans ces dernières années, le carbone gazeux.

L'analyse spectrale en indiquait la présence dans la flamme des carbures d'hydrogène, dans l'arc électrique ; mais ce n'est que depuis l'extension des méthodes électriques que l'on est arrivé à la production de températures telles que le carbone, non seulement est volatilisé, mais réagit à l'état de vapeur sur un certain nombre d'autres corps, en donnant des composés nouveaux et inattendus.

Parmi ces variétés multiples du carbone, il existe trois formes principales dans lesquelles on peut faire rentrer plus ou moins facilement toutes les autres; ces formes sont: le carbone amorphe, le graphite et le diamant. Ces trois genres de carbone présentent des différences physiques et chimiques telles que si nous ne pouvions les transformer tous en acide carbonique, identique pour tous, nous pourrions être tentés de croire que ces corps sont des éléments différents, comme le soufre, le sélénium et le tellure. Il suffit, d'ailleurs, de rappeler les nombreuses recherches qui ont été nécessaires pour montrer que le diamant n'est autre chose que du carbone.

Parmi chacun de ces trois groupes principaux, il doit y avoir encore des états polymériques distincts; ainsi les divers graphites sont probablement des isomères les uns des autres. De même, pour les carbones amorphes, si nous envisageons la formation du charbon de sucre, nous voyons que, soumis à l'action de la chaleur, le sucre de canne donne des corps de moins en moins solubles et dans lesquels la condensation de la molécule est progressive, avec perte d'eau et accroissement de la quantité de carbone.

Le progrès successif de ces condensations finit par amener les matières organiques à l'état de charbons, qui ne

sont pas encore du carbone pur, qui contiennent encore de l'hydrogène et de l'azote, et dont les propriétés sont très variables, suivant la façon dont ils ont été obtenus.

En chauffant au rouge, la condensation s'effectue encore davantage, le charbon devient plus dur, la houille se transforme en coke, etc.; d'ailleurs, on ne peut avoir du carbone pur par l'action de la chaleur seule : il faut y joindre l'emploi du chlore qui enlève les dernières traces d'hydrogène, et abandonne des carbones purs, polymères du véritable élément carbône, qui existent sous des états multiples dépendant de leur origine.

Nous allons étudier successivement chacun de ces groupes de carbone, en commençant par les carbones amorphes.

CARBONES AMORPHES

Un grand nombre de procédés permettent d'obtenir le carbone à l'état amorphe, dans un état de pureté plus ou moins grand, et avec des différences notables de propriétés, dues aux causes que nous avons indiquées précédemment.

Nous allons passer en revue les principales variétés de carbone amorphe, sans d'ailleurs nous arrêter à leur préparation, mais en cherchant à mettre en lumière leurs propriétés communes.

Charbons amorphes artificiels. — Les charbons amorphes artificiels résultent tous de la calcination à l'abri de l'air de matières organiques solides, ou de la combus-

tion incomplète de carbures d'hydrogène. Nous étudierons d'abord les premiers, en tête desquels il convient de placer le *charbon de sucre.*

Le sucre calciné à l'abri de l'air fond d'abord, puis abandonne un carbone brillant, d'aspect métallique, cassant, boursouflé, d'autant plus dense et plus conducteur de la chaleur et de l'électricité qu'il a été produit à une température plus élevée. C'est le plus pur des charbons amorphes, il ne retient que des traces d'hydrogène que l'on peut lui enlever par le chlore au rouge.

A ce charbon peuvent s'en rattacher un certain nombre d'autres, obtenus d'une façon analogue, tels que les *charbons de linge*, *de sang*, etc.

Ces divers charbons sont moins purs que le charbon de sucre, parce qu'ils contiennent toujours des sels minéraux qui ne peuvent être enlevés que partiellement par le chlore au rouge.

A côté de ces charbons, arrêtons-nous quelques instants à deux variétés qui ont une grande importance industrielle. Nous voulons parler du charbon de bois et du noir animal.

Le *charbon de bois* s'obtient quand on porte le bois à une température suffisamment élevée, soit par sa propre combustion en présence d'une quantité insuffisante d'oxygène, soit par distillation en vase clos, soit par la vapeur d'eau surchauffée.

Le charbon ainsi obtenu est loin d'être pur, sa composition varie avec la température de sa préparation; produit à 440°, il contient 80 0/0 de carbone et ne représente plus que 15 à 20 0/0 du bois employé, le reste étant éliminé

à l'état d'acide acétique, acétone, oxyde de carbone, carbures, etc. Sa densité varie de 1,5 à 2 et augmente avec la température.

Il laisse 1 à 5 0/0 de cendres et peut être purifié presque complètement par un courant de chlore.

La propriété physique caractéristique du charbon de bois est sa porosité, très variable d'ailleurs, mais qui peut aller jusqu'à réduire la densité de 1, 5 à 0,25.

Les charbons poreux conduisent mal la chaleur et l'électricité et brûlent aisément; la porosité est diminuée par l'élévation de température.

M. Sidot, en faisant passer un courant de vapeur de sulfure de carbone ou d'alcool méthylique sur du bois chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, a obtenu un charbon dur, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, ayant un vif éclat métallique, une certaine élasticité et une sonorité comparable à celle des métaux.

Le *noir animal* provient de la calcination des os en vase clos. Il ne contient d'ailleurs que 10 0/0 de charbon, le reste est formé de carbonate et de phosphate de chaux. On le purifie par lavage à l'acide chlorhydrique; il contient encore un peu de silice, mais jouit alors d'un pouvoir décolorant bien moindre que le produit primitif.

Le *noir de fumée* est produit par la combustion incomplète des corps riches en carbone, tels que les résines, les essences, les huiles et les corps gras.

On recueille le noir qui s'échappe et qui contient environ 80 0/0 de carbone, avec une petite quantité de sels minéraux et des matières incomplètement carbonisées. On

le purifie, pour ses emplois industriels, par simple calcination.

Les différentes variétés de carbones amorphes, que nous venons de passer rapidement en revue, sont brûlées par l'oxygène d'autant plus lentement que leur état de condensation est plus grand.

Le mélange de chlorate de potasse et d'acide azotique les attaque complètement, en ne donnant que des produits volatils.

L'acide iodique anhydre les attaque à 160° en tubes scellés, en donnant de l'iode et de l'acide carbonique.

Avec l'acide chromique à froid, il se produit de l'acide oxalique. D'après Schulze, le permanganate de potasse en solution alcaline attaque le charbon amorphe et même le graphite, en donnant de l'acide oxalique et de l'acide mellique.

Enfin, certains charbons, traités par l'acide nitrique, peuvent donner un composé noir soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et capable de se combiner aux alcalis en fournissant une solution précipitable par les acides et par quelques sels. Ce composé renferme 30 0/0 de carbone, 2-3 0/0 d'hydrogène et de l'azote.

Charbons amorphes naturels. — Les principaux charbons amorphes naturels sont la houille, l'anthracite et le lignite.

Nous n'en dirons d'ailleurs que quelques mots, parce qu'ils s'éloignent notablement de l'espèce chimique de carbone que nous avons ici en vue.

La *houille* est un carbone impur, provenant de la décom-

position de matières végétales, d'une structure feuilletée, d'un éclat métallique; densité = 1,25 à 1,35.

Elle contient 75 à 95 0/0 de carbone, probablement à l'état de combinaison organique complexe. Chauffée en vase clos elle perd 25 à 40 0/0 de substances volatiles carbonées, en donnant du coke.

L'*anthracite* semble être de la houille remaniée. Elle est plus dense, $d = 1,75$, et conduit bien l'électricité.

Le *lignite*, également d'origine végétale, est dur et compact, et renferme seulement de 55 à 75 0/0 de carbone.

La chaleur de combustion de la houille est supérieure à la chaleur calculée, d'après les quantités de chaleur dégagées par le carbone et l'hydrogène qu'elle contient. C'est le contraire qui a lieu pour le lignite.

Le *coke*, résultant de la calcination des charbons fossiles, varie avec la nature du produit employé à sa préparation et avec le procédé même de préparation. Il renferme en général 90 0/0 de carbone.

Enfin, le *charbon de cornue* résulte de la décomposition par la chaleur des carbures d'hydrogène de la préparation du gaz d'éclairage. Il est dur, brillant, d'aspect métallique. Sa densité est 2,4; il se rapproche du graphite par quelques-unes de ses propriétés. Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Les divers charbons naturels que nous venons de passer en revue sont attaqués complètement par le mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse, sans donner de produits insolubles.

L'acide iodique les attaque vers 180°.

GRAPHITES

Les graphites sont des variétés de carbone caractérisées par leur forme cristalline, et les produits qu'ils fournissent sous l'influence de certains oxydants.

Le graphite et le diamant sont tous deux cristallisés et consistent en carbone à peu près pur ; mais, au point de vue physique, ils contrastent profondément.

Le graphite naturel cristallisé est assez rare : il se présente sous forme d'un rhomboèdre aigu de 85°, ou en petites tables hexagonales très minces ; il est noir ou gris d'acier, doux au toucher ; sa densité varie de 2 à 2,25. La densité est comprise entre 1 et 2 ; il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité ; il renferme de 2 à 15 0/0 d'impuretés (silice, magnésie, fer, chaux). On le purifie par fusion avec la potasse et traitement à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique, ou par l'action du chlore au rouge.

Les variétés les plus pures perdent 2 à 8 0/0 de leur poids par l'action de la chaleur seule.

Chauffé à l'air, le graphite brûle difficilement, en donnant de l'acide carbonique. L'oxydation peut encore être effectuée par l'azotate de potasse fondu, ou par l'acide iodique à 240° en tubes scellés.

D'après Schulze, le permanganate de potasse en solution alcaline donnerait de l'acide oxalique et d'autres dérivés non étudiés.

Graphites artificiels. — Le carbone se dissout, dans un certain nombre de métaux, en donnant du graphite par

cristallisation. Le dissolvant le plus anciennement connu du carbone est le fer.

Le fer, sous forme de fonte, renferme du carbone libre ou combiné ; le carbone libre est disséminé dans la masse sous forme de paillettes hexagonales, semblables au graphite naturel, mais fournissant cependant des produits d'oxydation un peu différents.

En traitant la fonte par l'acide chlorhydrique, on obtient de l'hydrogène mêlé de produits d'odeur désagréable, d'où Cloez a retiré quelques carbures d'hydrogène.

Le nom de graphite a été appliqué autrefois à des variétés de carbone, telles que le charbon des cornues ou le charbon de sucre qui ne font plus maintenant partie de ce groupe.

On appelle maintenant graphites, avec M. Berthelot, les variétés de carbone qui fournissent un oxyde graphitique par traitement par le mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique fumant.

Il faut d'ailleurs remarquer de suite que les oxydes graphitiques obtenus peuvent présenter des différences.

Ainsi l'oxyde graphitique dérivé de la plombagine se présente, à l'état humide, sous forme de paillettes micacées, d'un jaune pâle, insolubles dans tous les dissolvants. Il s'agglomère en plaques brunes, amorphes, tenaces, quand on le dessèche, pour reprendre son état primitif par un nouveau traitement oxydant.

L'oxyde graphitique de la fonte se présente en écailles jaune verdâtre, mieux développées que celles de l'oxyde de la plombagine et qui ne s'agglomèrent en aucune façon pendant la dessiccation ; elles subsistent avec une teinte jaune verdâtre toute spéciale, qui les distingue très nettement du produit précédent.

Le graphite, obtenu par l'action de l'arc électrique sur un carbone quelconque, donne un oxyde graphitique sous l'aspect d'une poudre marron, ne s'agglomérant pas sensiblement pendant la dessiccation.

Le charbon de bois, purifié par un courant de chlore, se dissout entièrement, sans trace d'oxyde graphitique. Oxydé par l'acide nitrique seul, il fournit un composé brun, que l'acide iodhydrique change, vers 280°, en divers carbures, C^nH^{2n+2}.

Le coke, le charbon résultant de la décomposition au rouge des carbures d'hydrogène, le charbon des cornues, l'anthracite, le noir animal disparaissent entièrement. Le noir de fumée contient une trace de graphite.

L'influence d'une température extrêmement élevée, telle que celle qui résulte de l'action du chalumeau oxyhydrique ou de l'arc électrique, transforme le carbone amorphe en graphite.

L'action de la chaleur sur les chlorure, sulfure, azoture de carbone, donne du charbon contenant un peu de graphite.

Il semble donc, d'après M. Berthelot, que le carbone, en sortant de ses combinaisons hydrogénées, prend, de préférence, l'état de carbone amorphe, tandis que le carbone, en sortant de ses combinaisons avec le chlore, le soufre et peut-être l'oxygène, offre une certaine tendance à prendre l'état de graphite.

Certaines variétés naturelles de graphite jouissent de la propriété de foisonner, quand on les chauffe au rouge sombre, après les avoir traitées par l'acide sulfurique concentré, ou l'acide sulfurique et l'acide azotique, ou l'acide sulfurique et le bichromate ou le chlorate de potasse.

Ce fait, qui avait été observé par Schafhaütl, Marchand et Brodie, a été étudié d'une façon plus complète par M. Luzi;

qui a montré qu'il suffit d'imbiber ces graphites d'une petite quantité d'acide nitrique fumant pour les voir se gonfler par la calcination, en donnant de petits bourgeonnements analogues à ceux du sulfocyanate de mercure ou du bichromate d'ammoniaque.

M. Luzi [1] a profité de ces différences de propriétés pour diviser les graphites en deux groupes, ceux qui se gonflent dans les conditions que nous avons énoncées et qu'il appelle *graphites*, et ceux qui ne foisonnent pas après l'action de l'acide nitrique et auxquels il donne le nom de *graphitites*.

Il place, dans le premier groupe, les graphites naturels de Ticonderoga, de Ceylan, de Norwège, de Québec, etc., et dans le deuxième groupe les graphites de Sibérie et du Nouveau-Mexique.

M. Moissan [2] a trouvé dans la terre bleue du Cap une variété de ce graphite foisonnant ; il a réussi à préparer un graphite artificiel jouissant de cette propriété, en faisant dissoudre du carbone dans le platine fondu et soumis à la température de l'arc électrique. On laisse le platine se saturer quelques instants à cette haute température ; puis, au bout de cinq minutes on arrête l'expérience, on laisse refroidir le métal. Il s'est formé, dans ces conditions, un carbure de platine, et l'excès de charbon a cristallisé dans la masse en donnant du graphite que l'on isole par l'eau régale. On peut constater alors que ce graphite jouit de la propriété de foisonner par calcination.

Il suffit d'ailleurs de refroidir brusquement de la fonte en fusion, pour obtenir à la surface du culot, du graphite ordinaire, et à une faible profondeur, du graphite foisonnant.

[1] Luzi, *Ber. Chem. Gesell.*, XXIV, 4085.
[2] Moissan, *Comptes rendus*, CXVII, 292.

On prépare donc ainsi un mélange de graphite et de graphitite.

Le graphite foisonnant obtenu avec le platine est d'un gris ardoise, en lames hexagonales très réfléchissantes ; densité : 2,07. Il brûle dans l'oxygène, vers 575°. Il se gonfle déjà vers 400°.

Il ne renferme pas d'hydrogène, et le foisonnement doit être attribué à un brusque départ gazeux, dû peut-être à l'attaque au rouge sombre d'une petite quantité de carbone amorphe comprimé entre les lamelles de graphite, ou à la décomposition pyrogénée d'une très petite quantité d'oxyde graphitique qui s'est produite sous l'influence de l'acide azotique aux dépens d'une trace de graphite amorphe, mêlé au graphite cristallisé et plus facilement attaquable. C'est dans l'une ou l'autre interprétation le dégagement brusque d'un faible volume de gaz dilaté par la chaleur, qui produirait ce foisonnement particulier.

DIAMANT

Le diamant est une variété de carbone, caractérisée par sa forme cristalline, sa dureté et sa résistance aux agents oxydants.

On peut ramener les formes cristallines du diamant à trois types principaux : l'octaèdre, l'hexoctaèdre et le cube.

L'octaèdre est de beaucoup le plus fréquent, surtout dans les diamants du Cap.

L'hexoctaèdre se rencontre plutôt dans les pierres du Brésil. Le cube vient aussi du Brésil et il est assez rare.

La dureté du diamant, variable selon les échantillons, est toujours exceptionnelle.

La densité pour le diamant blanc varie de 3,49 à 3,53.

On peut diviser les diamants en trois groupes qui, d'ailleurs, peuvent présenter toutes les transitions de l'un à l'autre :

1° Le diamant ordinaire, cristallisé et transparent ;

2° Le boort, en sphéroïdes translucides, à structure cristalline, d'une dureté supérieure à celle du diamant, non clivable ;

3° Le carbon ou carbonado, d'une couleur variant du gris foncé au noir, à éclat résineux, en général sans formes cristallines apparentes, non clivable et d'une dureté supérieure encore à celle du boort.

Les densités vont en croissant du carbon au diamant.

Le diamant se trouve dans des terrains d'alluvions provenant des roches anciennes; on ne l'a pas encore rencontré en place d'une façon certaine.

On en a trouvé, ainsi que du graphite, dans la météorite de Cañon Diablo.

Le diamant est inattaquable par le mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique, ce qui le distingue des autres variétés de carbone.

Quand on chauffe le diamant à l'abri de l'air, à la température développée par l'arc électrique, on le transforme en graphite, comme les autres variétés de carbone.

Chauffé à l'air, entre 700 et 750°, il disparaît en donnant de l'acide carbonique. C'est ainsi que Dumas et Stas ont pu constater que le diamant ne contenait que du carbone avec 1 ou 2 millièmes d'impuretés. Le boort brûle vers 850°.

Le diamant disparaît lentement dans le nitrate de potasse et dans le carbonate de soude fondus.

Nous ne nous arrêterons pas aux nombreuses tentatives de reproduction du diamant, de Despretz, Marsden, Hannay, etc., et nous passerons aux travaux de M. Moissan.

En cherchant à dissoudre du carbone dans le magnésium, l'aluminium, le fer, le manganèse, le chrôme, l'uranium, l'argent, le platine, le silicium, on n'obtient jamais que du graphite.

Puisque le diamant chauffé à une température suffisamment élevée, à l'abri de l'air, tend à prendre la forme graphite et qu'il en est de même de toutes les variétés de carbone, portées à la température de l'arc électrique, vers 3 000°, on peut supposer que, quel que soit l'état du carbone à cette température, il revient spontanément à la forme graphite, à une certaine température critique, pendant le refroidissement.

Pour empêcher sa transformation pendant le refroidissement, on peut employer trois facteurs : la pression, la vitesse de refroidissement et la présence de corps de volume atomique plus petit [1].

La présence de gaz occlus dans le diamant semble s'accorder avec l'idée de la formation sous pression et du refroidissement rapide.

M. Moissan [2] a utilisé la pression produite par l'augmentation de volume que prend une masse de fonte, au moment de son passage de l'état liquide à l'état solide. On sait, en effet, que la fonte liquide se dilate au moment de sa solidification.

[1] Werth, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 323.
[2] Moissan, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 218.

Il plaçait du charbon de sucre, fortement comprimé, dans un cylindre de fer doux fermé par un bouchon à vis et l'introduisait dans un bain de fer, fondu au four électrique. Après quelques instants, le creuset était sorti du four et refroidi rapidement dans l'eau. Il se forme alors une couche de fer solide qui comprime l'intérieur encore liquide.

Le culot attaqué par les acides donne du graphite, du charbon marron en lanières contournées, et enfin un carbone dense, que l'on isole par un traitement approprié et qui présente tous les caractères physiques et chimiques du diamant transparent.

En répétant cette expérience avec l'argent à la place du fer, on obtient une certaine quantité de carbonado.

Le fer et le platine fondus attaquent le diamant; le soufre l'attaque vers 1 000°.

Le sodium est sans action à 600°. Il en est de même des sulfates alcalins à 1 000°.

SILICIUM

Le silicium a été découvert, vers 1820, par Berzélius, en réduisant la silice par le charbon, en présence du fer à une température très élevée. Il obtint un siliciure de fer qui, traité par un acide, abandonne de la silice.

Berzélius a préparé le silicium en faisant réagir du fluorure de silicium sur du potassium chauffé dans un tube ; en reprenant par l'eau le produit de la réaction, il obtint du silicium amorphe, mêlé de fluosilicate de potasse. Il a répété cette expérience, en se servant du chlorure de silicium et du fluosilicate de potasse.

Le produit qu'il obtenait ainsi était une poudre infusible, d'un brun foncé, ressemblant absolument au bore.

Il remarqua aussitôt que l'action de la chaleur avait pour effet de la rendre plus dense, plus foncée en couleur, et de modifier surtout considérablement sa résistance aux réactifs ; il désigna les deux variétés ainsi obtenues sous les indices α et β [1].

Le silicium α est inflammable à l'air quand on le chauffe ; attaquable par l'acide fluorhydrique et par une solution concentrée de potasse caustique.

Le silicium β ne brûle pas à l'air, ni par le chlorate de

[1] Berzélius, *Traité de chimie.*

potasse ; l'acide fluorhydrique et la potasse n'agissent pas sur lui. On ne peut l'attaquer que par le mélange d'acides fluorhydrique et nitrique.

En 1860, H. Sainte-Claire Deville [1] a repris l'étude de la préparation du silicium et est arrivé à en obtenir sous les divers états que nous décrirons ci-après :

On chauffe du fluosilicate de potasse avec un excès de sodium en morceaux, on reprend après refroidissement par l'eau et on isole une poudre brune, brûlant à l'air avec une flamme très vive et assez oxydable pour qu'on ne puisse la chauffer à l'air sans l'altérer. L'acide fluorhydrique peut seul, de tous les acides, l'attaquer.

Il n'est pas conducteur de l'électricité et fond, à l'abri de l'air, vers 1 400° dans le voisinage de l'acier.

On connaît peu les propriétés physiques de cette variété de silicium ; d'ailleurs, sa pureté est difficilement contrôlée. Quand on le chauffe fortement, toutes ses propriétés se transforment, il devient presque inoxydable, inattaquable par l'acide fluorhydrique.

Si l'on fait réagir le fluorure ou le chlorure de silicium en vapeur, sur du sodium chauffé au rouge dans un tube de verre, la réaction s'accomplit avec un grand dégagement de chaleur et on obtient, mêlé à du chlorure de sodium, un silicium amorphe, qui présente les propriétés du précédent après calcination.

Le silicium, préparé d'une des deux façons que nous venons d'indiquer, peut ensuite être fondu dans un creuset brasqué, chauffé au fourneau à vent. On obtient ainsi des globules cassants, d'un gris d'acier, rayant le verre et

[1] H. Sainte-Claire Deville, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XLIX.

d'un éclat comparable au fer spéculaire, ne présentant que des indices de cristallisation.

SILICIUM GRAPHITOIDE

Quand on décompose par la pile un chlorure d'aluminium et de sodium impur, on sépare de l'aluminium uni à du charbon et du sodium.

En attaquant par l'acide chlorhydrique on sépare des lamelles de silicium ayant une certaine ressemblance avec le graphite de la fonte.

On peut obtenir ce silicium d'une façon plus constante, en fondant dans un creuset un mélange d'aluminium avec 20 ou 40 fois son poids de fluosilicate de potasse. On sépare un culot d'aluminium contenant beaucoup de silicium, qui se présente souvent en cristaux isolés ou en tables hexagonales dont les faces sont souvent courbes.

Les propriétés du silicium graphitoïde se rapprochent beaucoup de celles du silicium cristallisé, et, d'après certains auteurs, ce silicium ne constituerait pas une variété allotropique. Miller a, en effet, constaté que les cristaux dérivent du système cubique, comme les cristaux du silicium ordinaire, et que la différence principale réside dans la couleur du produit, qui peut tenir à des impuretés.

SILICIUM CRISTALLISÉ

Le silicium cristallisé a été obtenu par H. Deville [1], en 1857, en faisant passer du chlorure de silicium en vapeur sur de l'aluminium maintenu fondu dans des nacelles de porcelaine chauffées au rouge vif dans un tube.

Deville et Caron ont ensuite indiqué le mode opératoire que l'on suit actuellement. On projette dans un creuset chauffé au rouge un mélange de trois parties de fluosilicate de potasse, une partie de sodium et quatre parties de zinc en grenaille. Il se fait un dégagement de chaleur assez considérable et l'on retire le creuset du feu quand on voit le zinc se volatiliser en quantité notable.

Après refroidissement on trouve un culot de zinc pénétré de longues aiguilles de silicium, faciles à séparer par l'acide chlorhydrique.

Ce sont des piles d'octaèdres du système cubique, ayant une apparence rhomboédrique, par suite de la disparition de deux faces opposées.

Leur dureté surpasse 6 ; la densité est 2,49. On y trouve une pyramide à six faces, qui se rapporte au solide à quarante-huit faces, caractéristique du diamant à faces courbes.

Le silicium cristallisé est fusible vers 1 400° et fort peu volatil ; il est bon conducteur. Un atome de silicium amorphe dégage 8,12 pour se transformer en silicium cristallisé. Le silicium cristallisé ne brûle pas à l'air, à aucune température ;

[1] H. Sainte-Claire Deville. *Ann de Chim. et de Phys.* (3), XLIII.

l'azotate et le chlorate de potasse l'attaquent à haute température ; les carbonates alcalins l'attaquent dès la température du rouge, avec dégagement d'oxyde de carbone et formation de silice.

Il s'unit facilement au chlore, au brome, à l'iode ; il se combine au fluor à la température ordinaire, avec incandescence. Il décompose l'acide chlorhydrique au rouge sombre, en donnant du silicichloroforme et du chlorure de silicium.

L'azote même se combine au silicium cristallisé, à température élevée, en donnant des azotures. Le carbone donne avec le silicium un carbure SiC^2, remarquable par sa résistance aux différents réactifs.

Nous avons vu que le silicium se dissolvait dans le zinc et l'aluminium; il ne semble pas donner avec ces métaux de composés particuliers. Il n'en est pas de même de certains autres métaux, tels que le calcium, le magnésium, le fer, le manganèse, le cuivre et le platine, qui paraissent donner naissance à des siliciures encore peu connus.

La soude ou la potasse en solution concentrée ne réagissent pour ainsi dire pas sur le silicium cristallisé.

Les acides sont également sans action, même l'acide fluorhydrique; mais il est dissous assez rapidement par un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

FER

La trempe et l'écrouissage font subir aux propriétés des fers carburés des modifications tellement analogues, que les principales théories proposées pour expliquer les effets de ces deux actions les ramènent à un seul phénomène.

On avait d'abord supposé que la cause était un changement d'état du carbone; mais, comme les modifications de la trempe peuvent être réalisées aussi, bien qu'à un degré différent, par l'écrouissage, en l'absence d'aucune intervention du carbone, ce dernier n'est pas nécessaire à leur manifestation.

On a alors attribué à une transformation moléculaire du fer, les phénomènes de la trempe et de l'écrouissage.

Dès 1869, Gore[1] avait constaté que pendant, le refroidissement d'un fil de fer chauffé au rouge sombre, le retrait était brusquement interrompu par un allongement momentané, qu'il attribuait à une diminution de cohésion.

Barrett[2] a vérifié, un peu plus tard, les résultats de Gore, et a pu observer le phénomène inverse, le retrait pendant le chauffage. En répétant ces essais dans une chambre noire, il a découvert un second phénomène, qui accompagne le

[1] Gore, *Proc. Roy. Soc.*, 1869.
[2] Barrett, *Phil. Mag.*, XLVI, 1872.

premier, et auquel il a donné le nom de *récalescence;* en même temps que survient l'allongement momentané, la température du fil s'élève au point que le métal passe du rouge sombre au rouge clair. Ces expériences ont été confirmées par Brinell.

Barrett rattache ces anomalies à l'apparition du magnétisme et aux irrégularités du pouvoir thermoélectrique, signalées par M. Tait et M. Baur.

M. Pionchon[1] a trouvé, de son côté, en étudiant la chaleur spécifique du fer, deux absorptions anormales de chaleur, l'une entre 660° et 720°, l'autre entre 1 000 et 1 050°.

Il y avait donc lieu de croire que le fer subissait entre 1 000° et 1 200° soit deux modifications moléculaires distinctes, soit une modification progressive et discontinue.

Les changements moléculaires étant toujours accompagnés de phénomènes thermiques, MM. Osmond et Werth[2] ont pensé que l'étude calorimétrique des effets de la trempe et de l'écrouissage leur fournirait des renseignements utiles.

Ils ont alors mesuré les quantités de chaleur dégagées, dans une même réaction, par le même acier, pris sous des états physiques différents. Cette réaction était l'attaque par le chlorure de cuivre ammoniacal.

Il résulte de leur étude que les quantités de chaleur absorbées dans divers échantillons par la trempe ou l'écrouissage du fer (Fe = 56^{g}) sont les suivantes :

Échantillon	Écroui	Trempé
1	$1{,}686^{c}$	»
2	1,699	1,965
3	2,191	2,868
4	»	3,903

[1] PIONCHON, *Comptes rndus*, CII et CIII.
[2] OSMOND et WERTH, *Théorie cellulaire de l'acier.*

Ils ont constaté que la trempe et l'écrouissage se manifestaient toujours par une augmentation de chaleur croissant dans le même sens que la teneur en carbone, et ils ont conclu de leur étude :

Que l'on pouvait regarder comme établie l'existence de deux variétés allotropiques du fer, le fer α dominant dans l'acier recuit, le fer β mélangé au fer α dans les aciers trempés ou écrouis.

De l'étude comparative des aciers recuits et trempés on peut conclure que, quand le fer passe de la variété α à la variété β, il absorbe de la chaleur, tandis que la malléabilité, la densité, la conductibilité diminuent et ses réactions chimiques deviennent plus énergiques.

La forme α serait l'état stable du fer à la température ordinaire, et l'état β serait stable à une température plus élevée.

Par refroidissement lent, le fer passerait de la forme β à α, tandis que, par un refroidissement brusque ou par l'écrouissage, il garderait la forme β, tout au moins partiellement.

Dans une étude très étendue et très complète, au moyen de la pince thermo-électrique, sur les variations de la température pendant le refroidissement des fers et des aciers, M. Osmond a déterminé avec précision les points de passage du fer α au fer β.

Nous ne nous occuperons ici que des résultats obtenus avec le fer pur. M. Osmond a trouvé que le fer ne contenant que 0,08 0/0 de carbone donnait deux ralentissements bien marqués pendant le refroidissement, aux températures de 855° et 700°.

Ce sont ces températures que M. Osmond a appelées

points critiques et auxquelles se font les transformations du fer α en fer β.

Le fer β existerait à la température supérieure au point critique le plus élevé *b*, et le fer α au-dessous du point critique *a*.

Ces déductions ont été confirmées par les recherches de M. Charpy [1] sur l'écrouissage, dans lesquelles il a soumis des barres de fer et d'acier, recuit ou trempé, à un effort de traction continu et suffisant pour produire un allongement permanent.

Avec un métal quelconque, autre que l'acier, ou avec un acier trempé, on trouve que l'allongement croît avec l'effort de traction, jusqu'à la rupture, tandis qu'avec l'acier recuit on obtient, à un moment donné, un allongement notable, sous une charge constante. On est donc conduit à admettre que cet allongement correspond à un changement d'état du métal et, par suite, à une variation brusque de ses propriétés. C'est, en effet, ce que l'on constate en étudiant l'aimantation résiduelle des barreaux de fer ou d'acier soumis à une déformation permanente à froid.

[1] Charpy, *Comptes rendus*, t. CXVII, p. 850.

ÉTAIN

Sous l'influence d'une température très basse, l'étain éprouve une modification particulière, à laquelle on a donné le nom d'étain *éparpillé*.

M. Fritsche [1], qui, le premier, a observé cette transformation, a reconnu que les blocs d'étain, exposés au froid rigoureux de l'hiver, se gonflent, deviennent cassants ; la surface est boursouflée, la masse tout entière prend une structure fibreuse et cristallisée ; les uns offrent un aspect granuleux et sableux, les autres sont filamenteux, et même recouverts d'aiguilles cristallines. M. Fritsche a pu reproduire l'étain éparpillé, en refroidissant à —35° des morceaux d'étain pur ; il se forme à la surface des excroissances gris d'acier qui deviennent le centre et le point de départ d'une cristallisation en aiguilles ; en même temps l'étain devient grisâtre en perdant l'éclat métallique.

Il faut observer cependant que l'action d'une température très basse, même prolongée pendant un temps considérable, ne transforme pas indistinctement tous les fragments d'étain fondu : il y en a quelques-uns qui échappent à cette modification ; il doit donc y avoir d'autres causes

[1] Fritsche, *Comptes rendus*, LXVII, 1106 ; *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), XXVI, 321.

exerçant une influence sur le phénomène, mais elles ne sont qu'incomplètement connues.

La densité de l'étain éparpillé est 5,952, tandis que celle de l'étain ordinaire est 7,291. Sa chaleur spécifique est 0,0545, au lieu de 0,0563.

Quand on le porte à 35°, il prend une nuance plus claire et ne tarde pas à se transformer en étain ordinaire, en subissant un retrait considérable.

Markownikoff[1] a constaté que, quand l'étain a commencé à prendre l'état cristallin à basse température, il continue à subir cette transformation même à la température ordinaire.

Il faut joindre à cet état allotropique de l'étain une modification que Schertel[2] a trouvée en examinant des objets d'étain, conservés depuis plusieurs siècles dans une niche murée de la cathédrale de Freiberg. Presque tous ces objets étaient devenus gris de plomb et se réduisaient en poudre par le moindre choc.

La densité de cet étain était 5,797 et il ne se transformait en étain ordinaire qu'à la température de 59°, en subissant une forte contraction.

[1] Markownikoff, *B. S. C.*, XXXVII, 347.
[2] Schertel, *J. für prakt. Chemie*, XIX, 322.

CUIVRE

M. Schützenberger[1] a obtenu, par électrolyse de solutions cuivriques, une modification allotropique du cuivre, caractérisée par ses propriétés physiques et chimiques.

Voici la façon de l'obtenir le plus sûrement : on prépare une solution à 10 0/0 d'acétate de cuivre, que l'on fait bouillir quelques instants pour la rendre légèrement basique, on fait passer un courant d'environ 5 volts, en évitant toute élévation de température. L'anode est une lame de cuivre placée à 3 ou 4 centimètres de la cathode, qui est une lame de platine; il se dépose sur la partie de l'électrode négative qui est placée en face de l'électrode positive une couche de cuivre allotropique, tandis que la face opposée se tapisse de cuivre ordinaire, ainsi que les parties de l'électrode non recouvertes par l'anode. On peut ainsi obtenir simultanément les deux variétés de cuivre.

Le cuivre allotropique est en plaques rugueuses, présentant de belles arborescences dirigées vers l'électrode positive, d'une teinte rappelant certains bronzes. Ces plaques sont cassantes, non malléables, faciles à réduire en poudre au mortier.

[1] Schützenberger, *Comptes rendus*, LXXXVI, 1265 et 1397.

La densité est probablement 8,0 à 8,2 : on ne peut la déterminer plus exactement à cause de la présence d'un peu d'oxydule. La densité du cuivre ordinaire est 6,9.

Le cuivre allotropique humide s'oxyde à l'air avec une grande rapidité en prenant une nuance indigo. Dans l'eau aérée et à 50 ou 60°, ou dans une solution froide d'acétate basique de cuivre, l'oxydation est instantanée.

A l'air, le cuivre en poudre sèche donne de l'oxyde cuivrique. Avec l'acide azotique étendu de 10 0/0 d'eau, le métal se décape et s'attaque avec dégagement de protoxyde d'azote pur, tandis que le cuivre ordinaire s'attaque à peine, en dégageant du bioxyde d'azote.

Il se convertit en cuivre ordinaire par l'action de la chaleur ou par le contact prolongé d'acide sulfurique étendu ; cette transformation peut même avoir lieu brusquement à la température ordinaire, avec dégagement de chaleur ; elle a encore lieu quand on chauffe à 100° en tube scellé en présence d'eau acidulée par l'acide acétique, ou même d'eau pure pendant un nombre d'heures suffisant; mais avec l'eau seule elle n'est pas totale, à moins de chauffer vers 170°.

Chauffé à 100° dans le vide ou l'acide carbonique, il ne dégage pas d'hydrogène. Il perd à 450°, après lavage, 0,5 à 0,3 0/0 d'acide acétique. D'après M. Schützenberger, il est probable que cette modification correspond au cuivre des sels cuivriques. En se changeant en cuivre ordinaire, elle se polymérise, dégage de la chaleur et fournit par oxydation de l'oxyde cuivreux, puis de l'oxyde cuivrique.

PLOMB

Whœler [1] a constaté que, quand on fait passer un courant électrique dans une solution d'azotate de plomb, on voit quelquefois les cristaux de plomb qui se déposent au pôle négatif prendre une couleur rouge de cuivre. La coloration ne s'étend jamais à tout le dépôt et sa production est des plus capricieuses.

Les lamelles lavées à l'eau et à l'alcool offrent l'aspect du cuivre et gardent leur éclat à l'air. Les acides ou les alcalis étendus ne les attaquent pas. L'acide azotique chaud les dissout. A l'air humide, elles donnent rapidement de l'hydrocarbonate de plomb.

On peut les transformer en plomb ordinaire par fusion ou par l'action du perchlorure de fer.

Cette modification ne paraît d'ailleurs être qu'en lame mince à la surface des cristaux.

M. Schützenberger [2], en faisant passer le courant d'un élément Bunsen à travers une solution de potasse caustique à 10 0/0, en prenant comme anode une lame de plomb et comme cathode une lame de cuivre ou d'or polie, placées à 3 ou 4 centimètres l'une de l'autre, a vu se déposer

[1] Woehler, *Ann. Chem. Pharm.*, II, 135.

[2] Schutzenberger, *Comptes rendus*, LXXXVI, 1397.

sur la lame négative, dès qu'il s'est dissous un peu de plomb dans le bain, un enduit métallique, blanc bleuâtre, poli et brillant. La lame étant sortie du bain, lavée et exposée à l'air, l'enduit disparaît rapidement, par suite de la formation d'une couche mince d'oxyde. Si on continue à faire passer le courant, on a alors un dépôt volumineux, ayant l'aspect d'une éponge grise, avec dendrites et barbes de plumes.

Cette éponge, bien lavée à l'eau bouillie et séchée dans le vide, laisse un plomb pulvérulent, qui se transforme à l'air, et à la température ordinaire, en oxyde jaune cristallin, en moins d'une heure.

On constate que, lorsque par suite du développement de cette éponge qui est très volumineuse, la distance entre les deux électrodes est notablement réduite, ou lorsque le bain arrive à être trop chargé de métal dissous, le dépôt change brusquement d'aspect et rappelle l'arbre de Saturne.

ARGENT

D'après Carey Lea [1], on obtiendrait trois variétés allotropiques de l'argent dans les circonstances suivantes :

1° Si l'on traite une solution concentrée d'azotate d'argent par une solution de citrate ferreux, on obtient un précipité lilas, soluble dans l'eau et renfermant 97 0/0 d'argent avec un peu de fer et d'acide citrique ;

2° Les eaux mères du corps précédent fournissent, quand on les traite par du sulfate de magnésie, un précipité rouge brun, d'argent presque pur, soluble dans les solutions de borate de soude ou de sulfate alcalin ;

3° Enfin, en mélangeant des solutions en proportions convenables de sel de Seignette, d'azotate d'argent et de sulfate ferreux, on obtiendrait un précipité rouge, d'éclat bronzé, renfermant 98,75 0/0 d'argent et du tartrate de fer.

Ces diverses modifications se dessèchent en pellicule brillante, réduite en poudre par un léger frottement.

Sous l'influence des acides, de la chaleur ou même seulement du temps, elles se transforment en argent ordinaire.

[1] Carey Lea, *Chem Soc.* (3), 37, 476.

TOURS, IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES

TOURS. — IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES
6, RUE GAMBETTA, 6